

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329737

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
C09K 11/06
// C07D209/82

(21)Application number : 10-260328

(71)Applicant : TAIHO IND CO LTD
NAKAYA TADAO

(22)Date of filing : 14.09.1998

(72)Inventor : NAKAYA TADAO
YAMAUCHI TAKAO
KONISHI TAKANORI

(30)Priority

Priority number : 10 63370 Priority date : 13.03.1998 Priority country : JP

(54) ORGANIC MULTILAYER TYPE ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND SYNTHESIZING METHOD OF STRUCTURE BODY FOR ORGANIC MULTILAYER TYPE ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

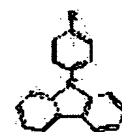
PROBLEM TO BE SOLVED: To substantially lengthen the life of an element and enhance luminescent performance by using a carbazole derivative containing 9-carbazoyl in the molecule in a hole transport layer.

SOLUTION: This compound is a carbazole derivative represented by formula II (R is a nitrogen-containing allyl group) containing 9-carbazoyl represented by formula I in the molecular structure. The nitrogen-containing allyl group is represented by formula III. In the formula III, X1-X10 are selected from H, CH3, C2H5, OCH3, OC2H5, and a phenyl group. A typical compound of formula IV,

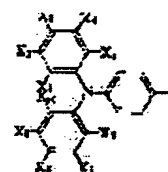
diphenylaminocarbazylbiphenyl(DPCBP) is synthesized through 4-iodine-4'- nitrobiphenyl, 4-carbazoyl-4'-nitrobiphenyl, and 4-carbazoylbiphenylamine. The carbazole derivative in which electrons can freely move through nitrogen atoms and the local existence of electrons is disturbed, has high melting



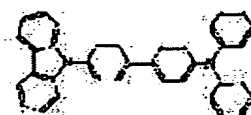
I



II



III



IV

point and high stability.

* NOTICES *

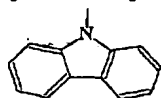
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

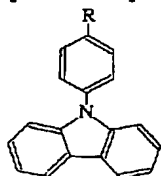
[Claim(s)]

[Claim 1]A general formula [Formula 1]



The organic multilayer type electroluminescent element using the compound which comes out and contains 9-carbazolyl shown in molecular structure for a hole transporting bed.

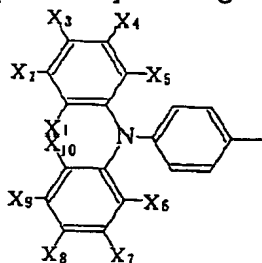
[Claim 2]A compound which contains 9-carbazolyl in molecular structure. [Formula 2]



(Rは窒素含有アリル基)

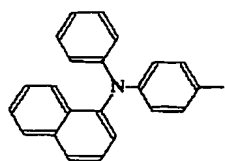
The organic multilayer type electroluminescent element according to claim 1 which comes out and is characterized by being a carbazole derivative more than a kind shown.

[Claim 3]A nitrogen content allyl group. [Formula 3]

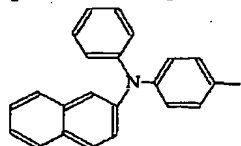


$X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}$ は
それぞれ H, CH_3 基, C_2H_5 基, OCH_3 基,
 OC_2H_5 基, フェニル基より選ばれる。

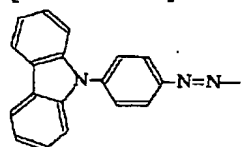
[Formula 4]



[Formula 5]

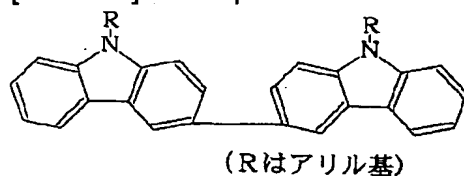


[Formula 6]



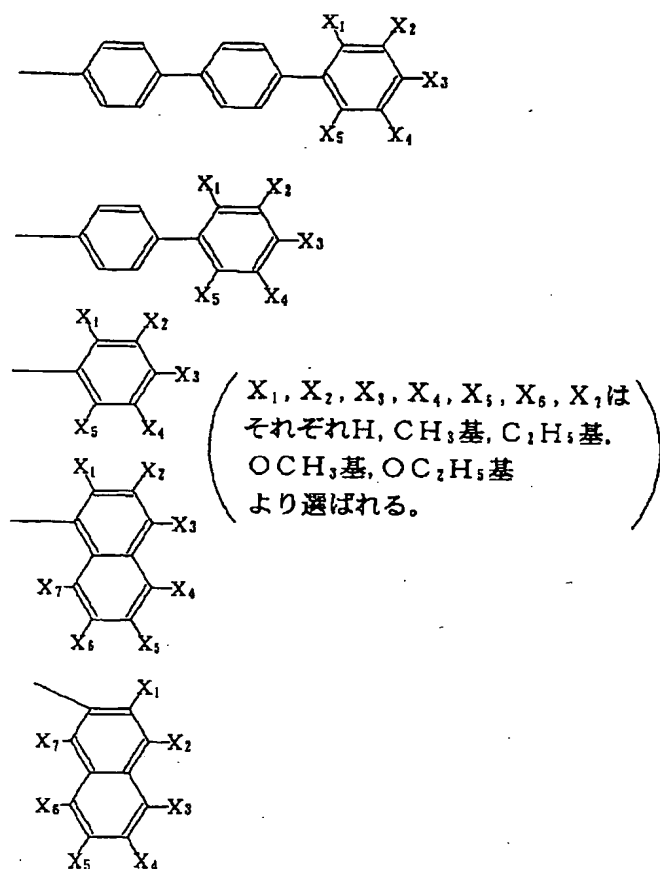
The organic multilayer type electroluminescent element according to claim 2 which comes out and is characterized by being a carbazole derivative more than a kind shown.

[Claim 4]A compound which contains 9-carbazolyl in molecular structure. [Formula 7]



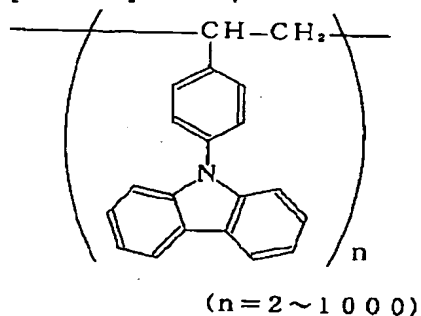
The organic multilayer type electroluminescent element according to claim 1 which comes out and is characterized by being a dicarbazole derivative more than a kind shown.

[Claim 5]An allyl group. [Formula 8]



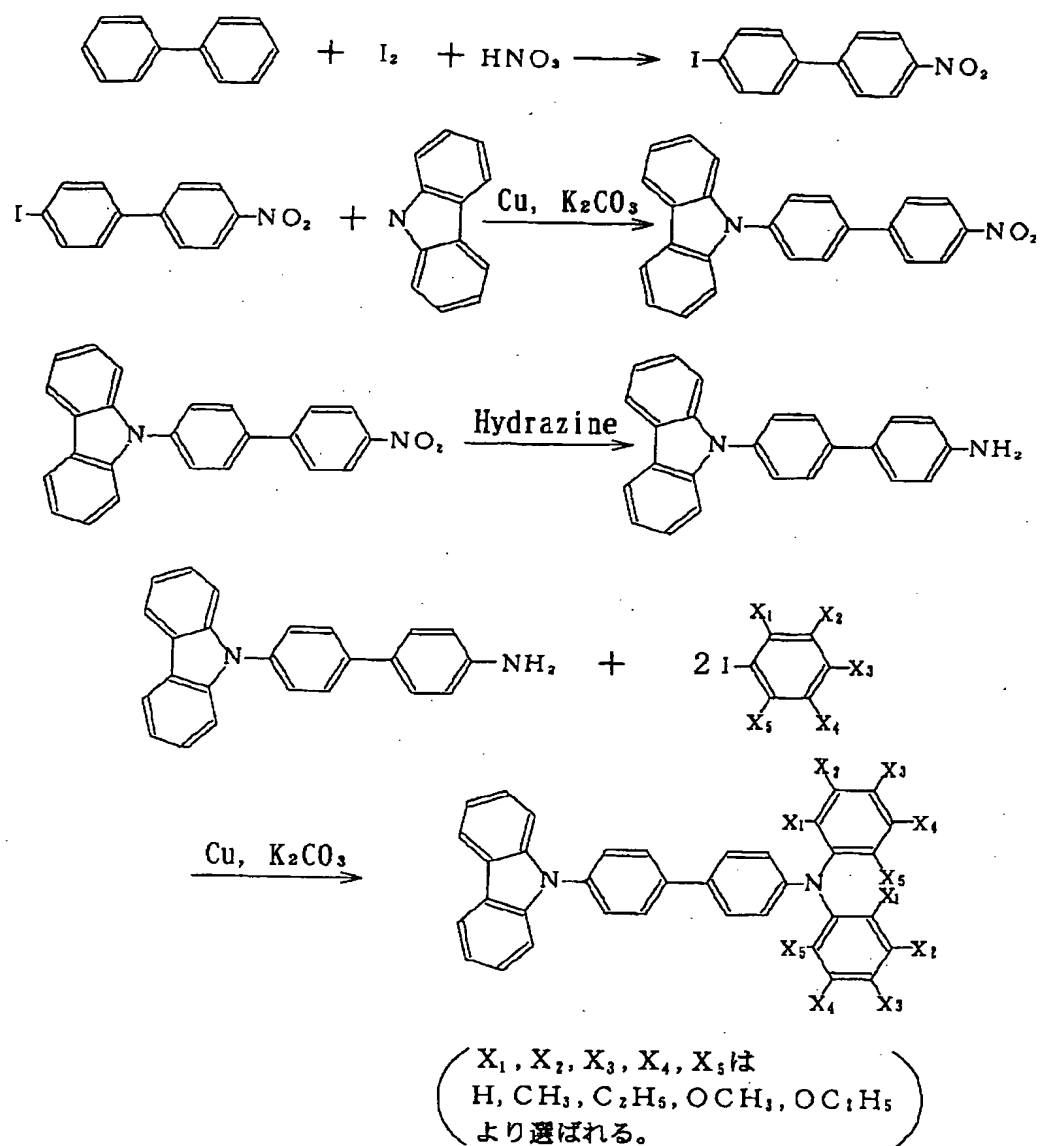
The organic multilayer type electroluminescent element according to claim 4 which comes out and is characterized by being a dicarbazole derivative more than a kind shown.

[Claim 6] A compound which contains 9-carbazolyl in molecular structure. [Formula 9]

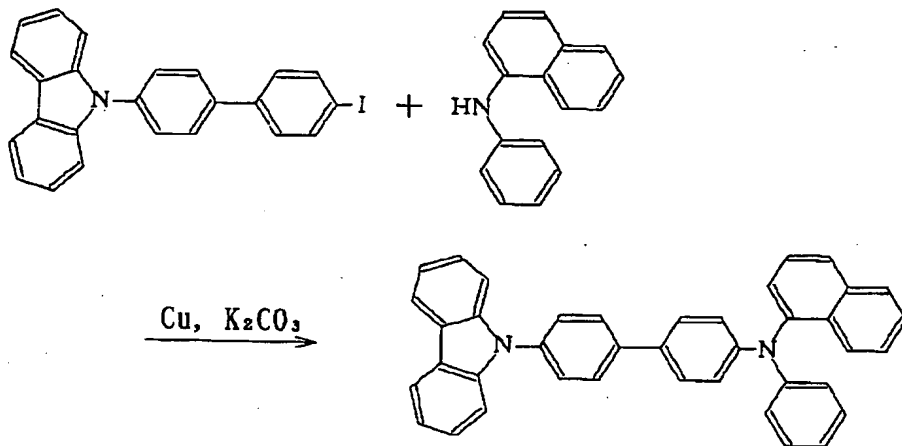
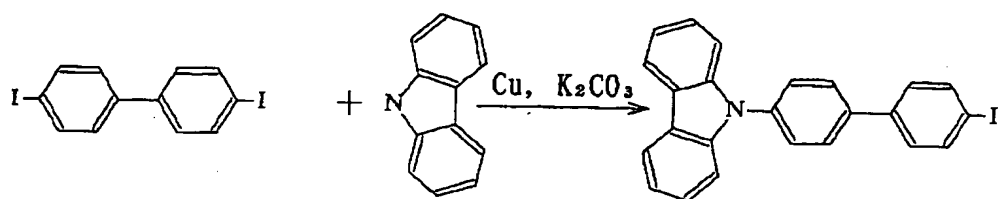


The organic multilayer type electroluminescent element according to claim 1 which comes out and is characterized by being a polymer shown.

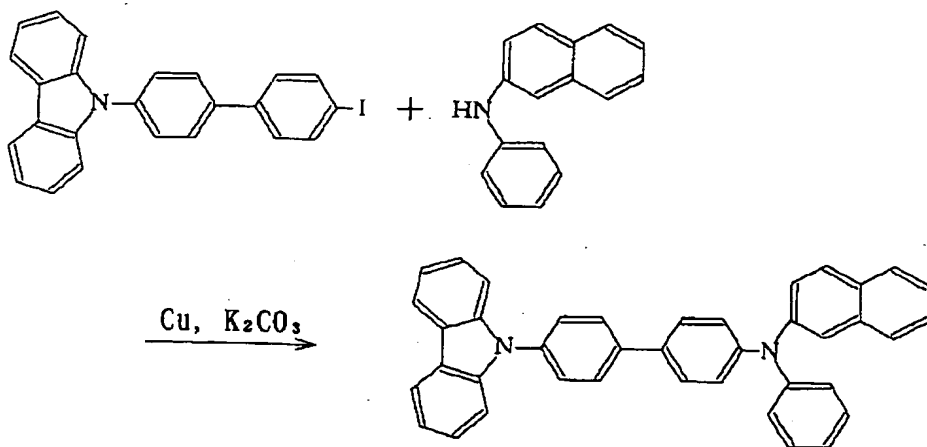
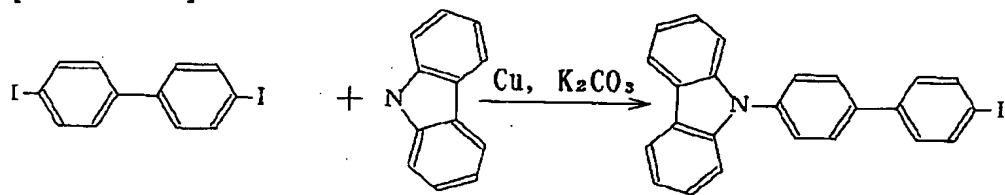
[Claim 7] A synthesizing process of a carbazole derivative contained in molecular structure 9-carbazolyl. [Formula 10]



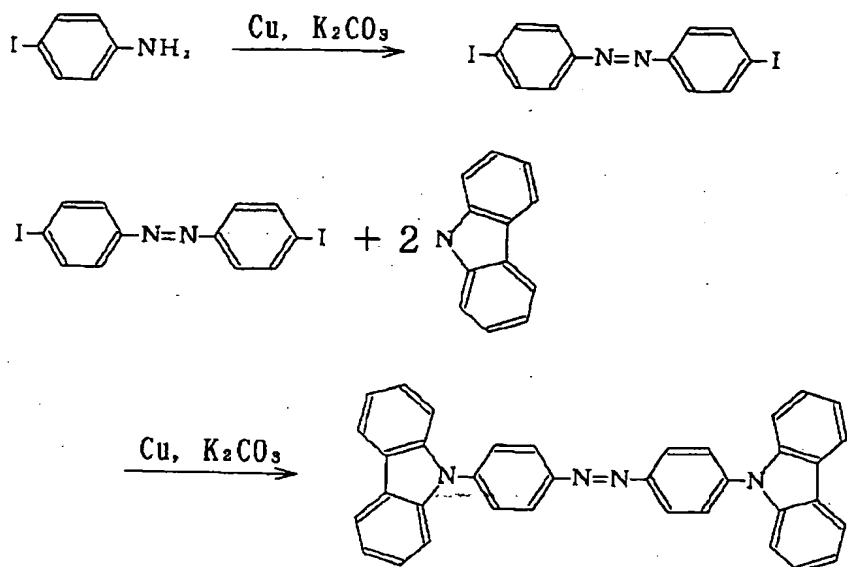
[Formula 11]



[Formula 12]

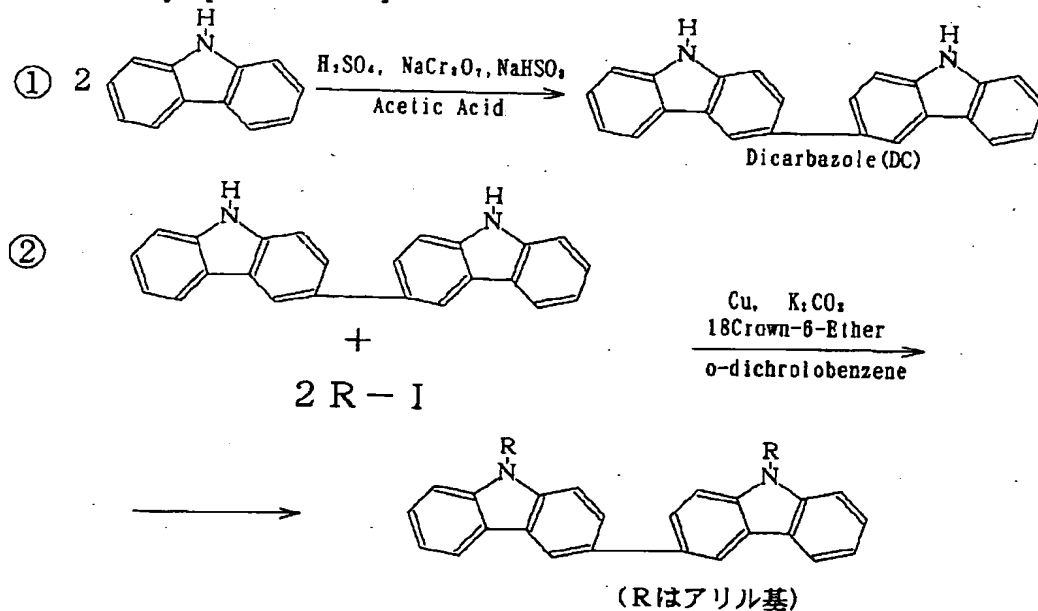


[Formula 13]



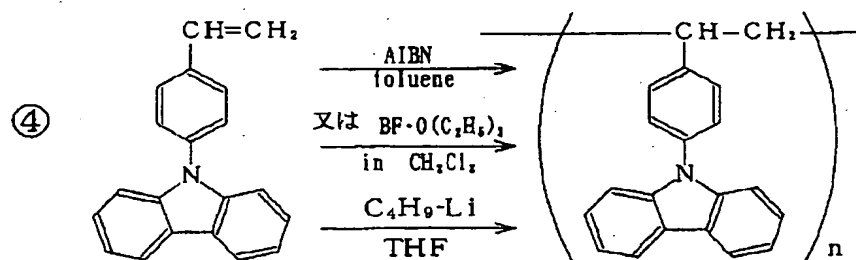
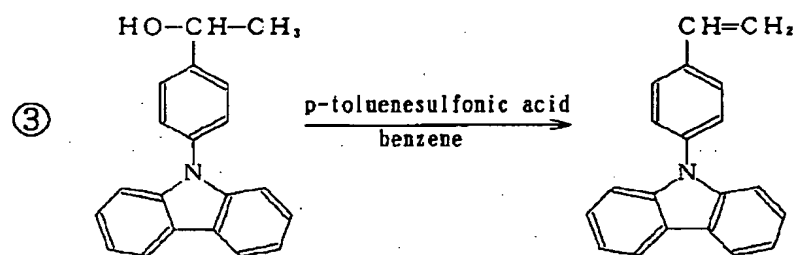
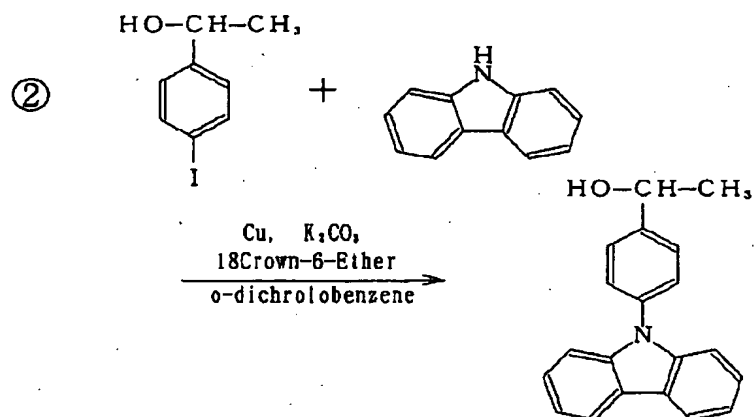
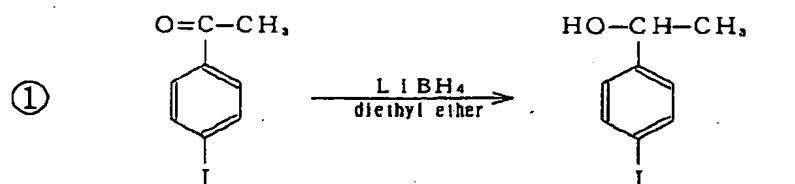
A synthesizing method of the structure for organic multilayer type electroluminescent elements which comes out and is characterized by what is shown.

[Claim 8] A synthesizing process of a dicarbazole derivative contained in molecular structure 9-carbazolyl. [Formula 14]



A synthesizing method of the structure for organic multilayer type electroluminescent elements which comes out and is characterized by what is shown.

[Claim 9] A synthesizing process of a polymer contained in molecular structure 9-carbazolyl. [Formula 15]



A synthesizing method of the structure for organic multilayer type electroluminescent elements which comes out and is characterized by what is shown.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Especially this invention relates to the synthesizing method of the organic multilayer type EL element which incorporated it in electroluminescence devices about the structure used for an organic electroluminescence (EL) element, and the structure for organic multilayer type EL elements.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally the electroluminescence using an organic matter comprises a counterelectrode of the couple which sandwiched the luminous layer and this layer as the easiest structure. Luminescence is a phenomenon which releases energy as a light, when an electric field is impressed between two electrodes, an electron is poured in from the negative pole side, an electron hole is poured in from the anode, this electron recombines with an electron hole in a luminous layer further and an energy level returns from a conducting zone to a valence band. Organic fluorescent dye is conventionally made into a luminous layer, and various kinds of electroluminescence, such as an element which has an organic charge transport compound and the laminated two-layer structure, and an element which used polymers as the luminescent material, is reported. If the comparatively easy thing as a general structure of the organic EL device known today is indicated, it will become like drawing 1. The example which has the layer structure of the negative pole, a luminous layer, an organic electron hole transporting bed, the anode, and a substrate, and adds an electron transport layer as other examples, and has the layer structure of the negative pole, an electron transport layer, a luminous layer, an organic electron hole transporting bed, the anode, and a substrate is also seen.

[0003]Generally a small material of a work function is used for the negative pole with the alloy of these metal, such as simple substance metal, such as aluminum (aluminum), magnesium (Mg), indium (In), and silver (Ag), or aluminum-Mg, Ag-Mg, and aluminum-Li.

[0004]The substance which shows a fluorescence is used for a luminous layer, and For example, anthracene, naphthalene, If there are various compounds, such as phenanthrene,

a cyclopentadiene, a quinoline metal complex, an aminoquinoline metal complex, and a coumarin derivative, and it says concretely, It can do [illustrating tris(eight quinolinol) aluminum, bis(eight quinolinol)magnesium, tris(5-chloro-eight quinolinol) gallium, etc. or].

[0005]As an organic electron hole transporting bed, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl 4,4'-diamine (TDP), A copper phthalocyanine, 4,4'-4 -- - tris-{N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino} triphenylamine (MTDATA) etc. can be illustrated.

[0006]As an electron transport layer, they are fluorenone, anthra quinodimethane, and diphenoquinone, [2-(4'-t-buthylphenyl)-5-(biphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole] ** is raised.

[0007]The large transparent conductive material of work functions, such as an indium stannic acid ghost (ITO) and a stannic acid ghost, is used for the anode.

[0008]In a substrate, it has thermal and a mechanical strength, and if transparent, high resin of the transparency of a glass substrate, a polyethylene board, a polypropylene bilene board, etc., etc. can be used well. The formation of these each class can apply proper methods, such as vacuum deposition, sputtering, and spin coating.

[0009]Although the thickness in particular of each class is not limited, it needs to set each class as suitable thickness. If thickness is too thick, in order to obtain fixed luminosity, high tension will be needed, and efficiency will fall. Furthermore, degradation progresses with high tension and the disadvantage to which a life becomes short arises. On the other hand, sufficient luminescence may not be obtained even if it will add an electric field by generating of a pinhole etc., if thickness is too thin.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In these organic EL devices, as an organic electron hole transporting bed (henceforth a hole transporting bed in this invention), N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl 4,4'-diamine (TDP) etc. are used as mentioned above, and it is supposed that it is at present the most effective as an organic compound used for a hole transporting bed. However, as for said compound, there is a problem in the life (stability as a hole transporting bed), and the substance further used for a luminous layer also had the problem of reducing a little the luminescent ability which it originally has.

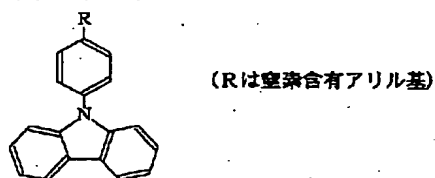
[0011]

It is means] in order to solve [technical problem. This invention persons by using the compound (carbazole derivative) which contains in intramolecular 9-carbazolyl which has a specific structure as a result of inquiring wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved for a hole transporting bed, The life of the organic multilayer type EL element was prolonged by leaps and bounds, and it found out that improvement in luminescent ability was moreover also found, and resulted in this invention.

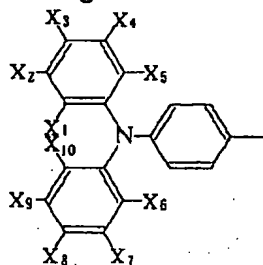
[0012]

[Embodiment of the Invention]Although this invention is characterized by using for the hole transporting bed of an organic multilayer type EL element the carbazole derivative which has a specific structure, it explains the carbazole derivative used for this invention below.

[0013]First, it divides roughly, and is classified into three systems, and the carbazole derivative used for this invention is the 1st system, [Formula 16]

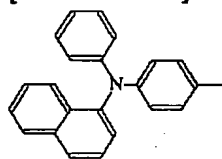


It is a carbazole derivative come out of and shown, and R is a nitrogen content allyl group, among those it is as a good thing. [Formula 17]

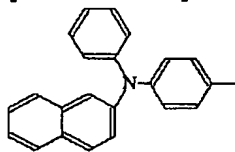


$X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}$ は
それぞれ H, CH_3 基, C_2H_5 基, OCH_3 基,
 OC_2H_5 基, フェニル基より選ばれる。

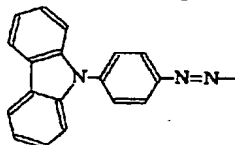
[Formula 18]



[Formula 19]

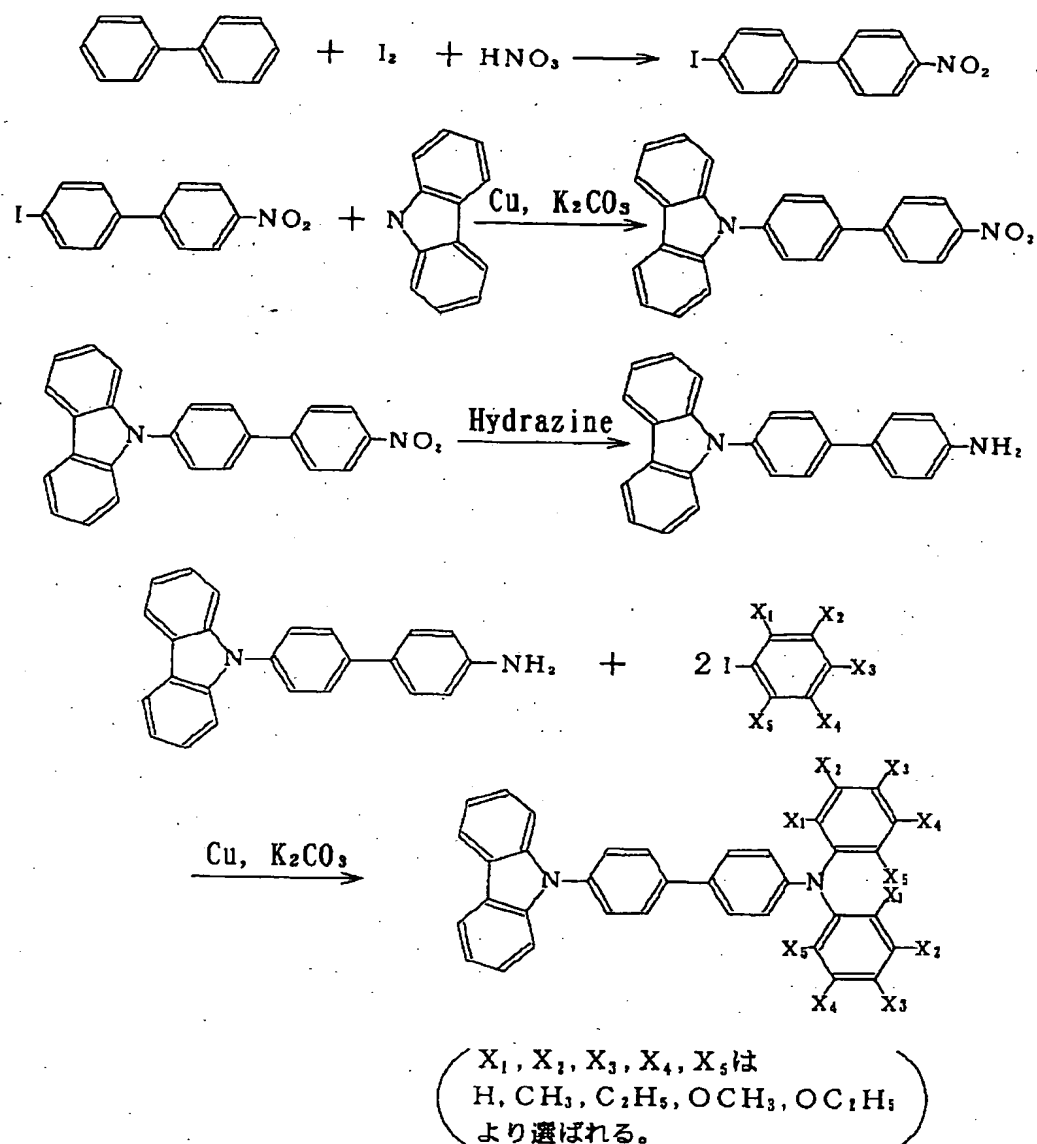


[Formula 20]

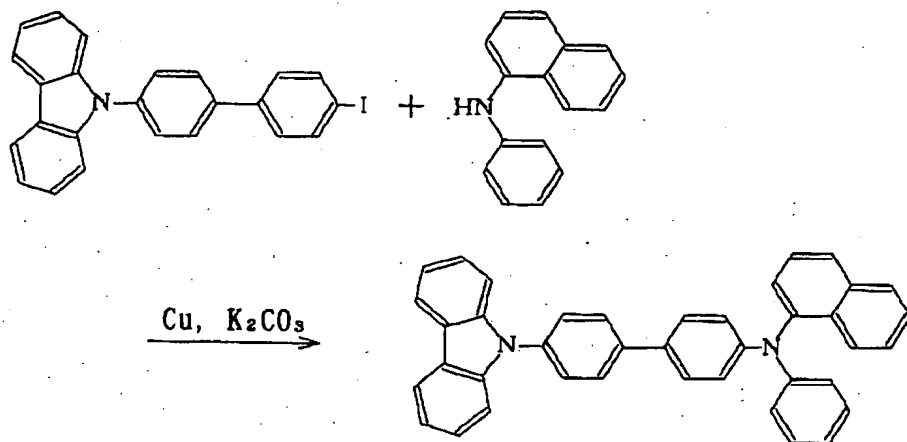
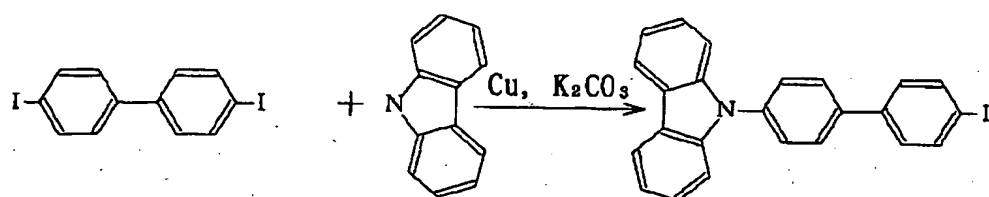


[0014]The synthesizing process of these compounds of various kinds of becomes as the following, respectively.

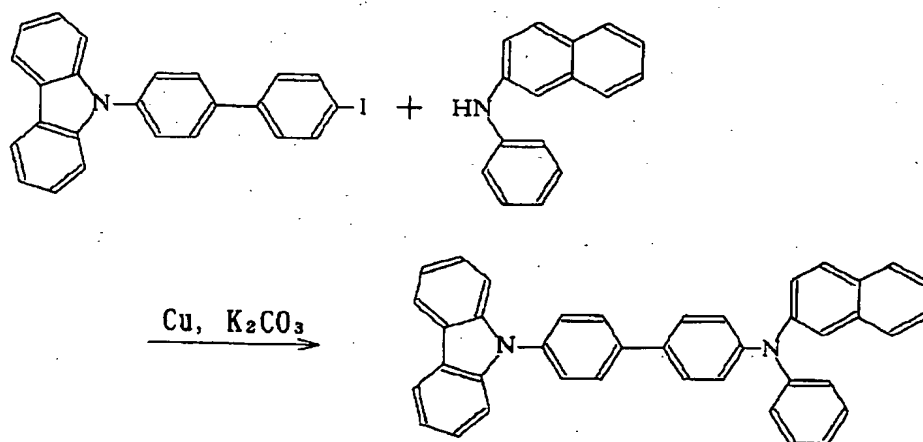
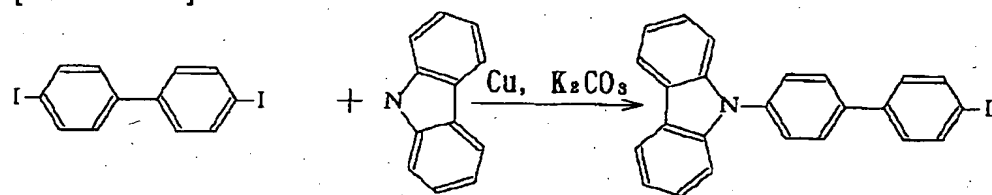
[Formula 21]



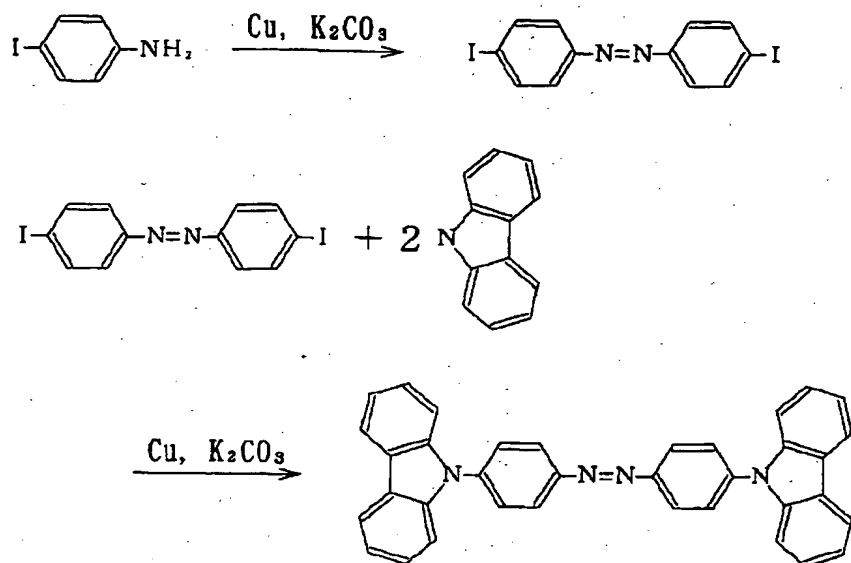
[Formula 22]



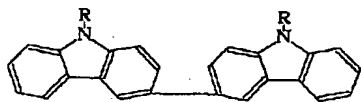
[Formula 23]



[Formula 24]

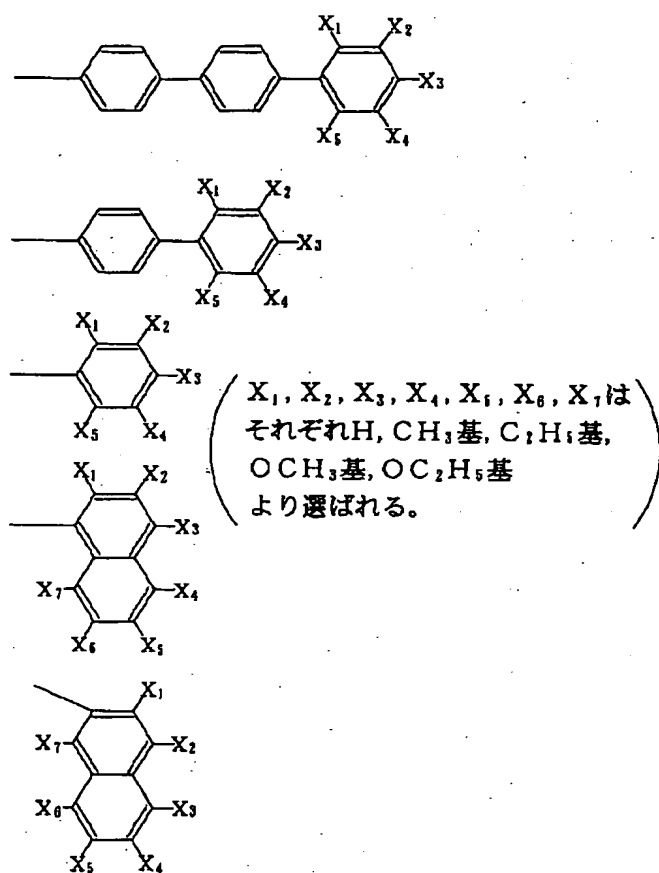


[0015]Next, the 2nd system of the carbazole derivative used for this invention, [Formula 25]

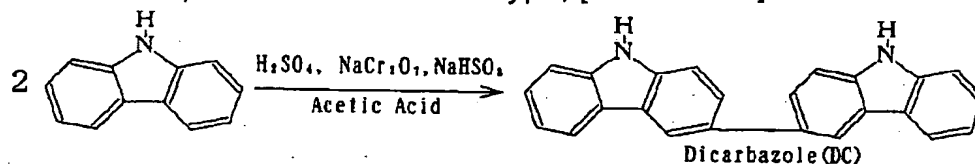


It comes out, and although it is a dicarbazole derivative shown and R should just be an allyl group, the dicarbazole derivative which has the following structural formula especially as R is more preferred.

[Formula 26]



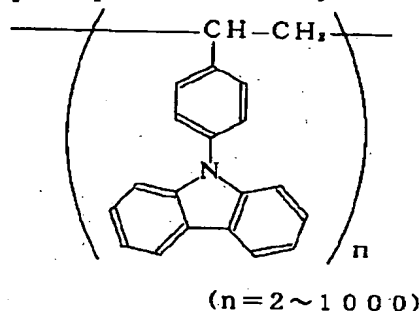
[0016] The first-step composite reaction of this dicarbazole derivative is compounding dicarbazole, as shown in a lower type, [Formula 27]



Dicarbazole and the various allyl system compounds which were obtained are made to react as a reaction of a second stage story, and a dicarbazole derivative is obtained. An example is shown below about the case where 4-iodotoluene is used as R-I about the synthesizing method. In the 4 mouth flask with a capacity of 100 ml which connected the agitator, the cooler containing a ball, the thermometer, and the nitrogen gas introducing pipe, 0.50 g (1.50mmol) of 3 and 3'-JIKARUBAJIRU, 0.98 g (4.51mmol) of 4-iodotoluene, the 18-crown 6-ether 0.79g (3.00mmol), The potassium carbonate 0.42g (3.00mmol) and 50 ml of o-dichlorobenzene were put in, nitrogen gas substitution of the atmosphere in a container was carried out, 0.097 g of copper catalysts were added, and the heating rotary flow was performed in a nitrogen atmosphere for 25 hours. After the reaction, it filtered promptly at the time of heat, and when decompression distilling off of the solvent of filtrate was carried out, and 20 ml of ethanol was added to the remaining residue and it stirred to it for 2 hours, the sediment was produced. This sediment was separated (0.79g of yields). mp was 160-170 **. The heating and dissolving of this sediment were carried out to 100 ml of

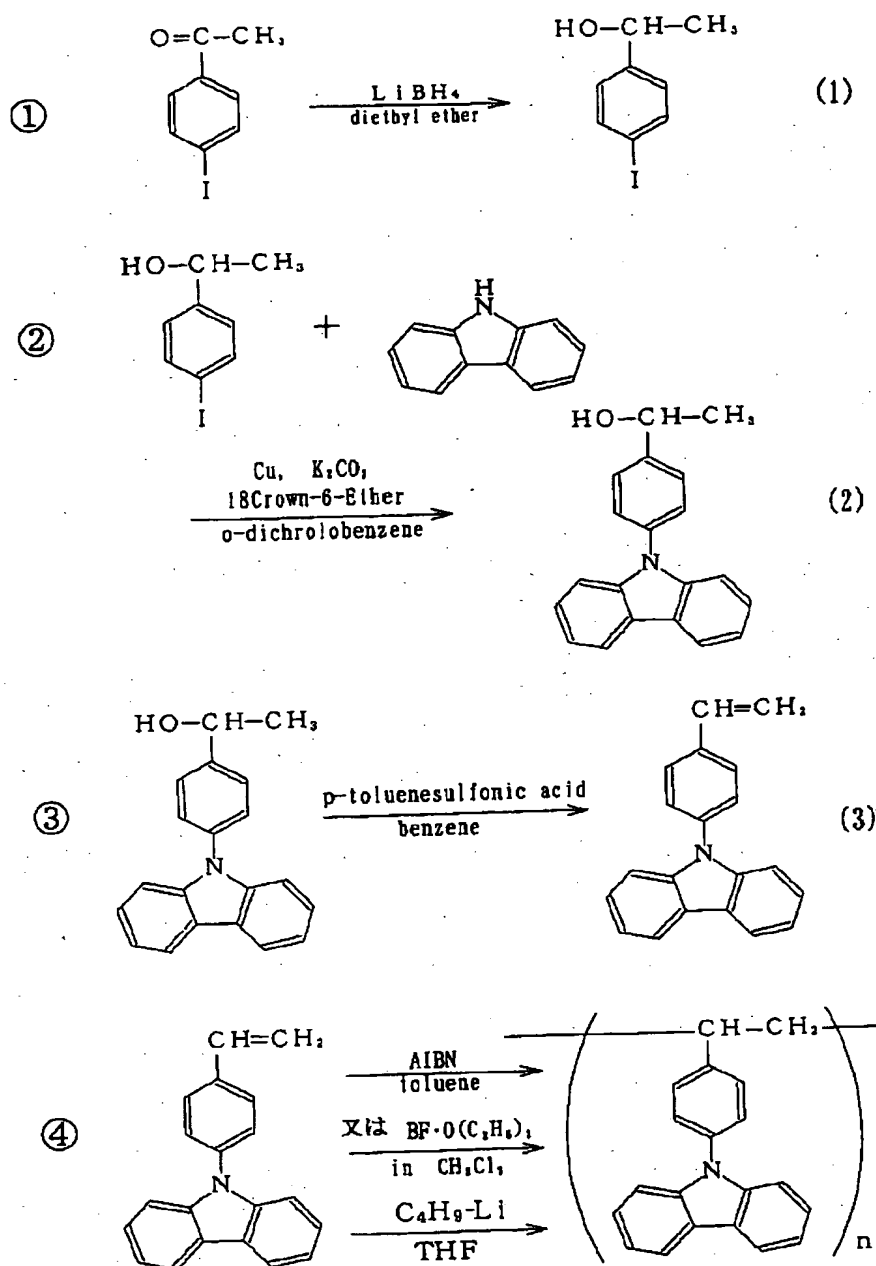
benzene, it was filtered, and filtrate was condensed to 10 ml. 5 ml of n-hexane was added to this concentrate, the depositing sediment (0.10g of dark brown) was filtered and removed to it, and the sediment (yellowish brown color of 0.01g) which added 10 ml of hexane to filtrate further, and was produced was filtered and removed 2 hours afterward. The filtrate from which added 20 ml of hexane similarly, it deposited, and the sediment (0.02g of ocher) was removed was condensed to about 2 ml. This concentrate was settled for three days and the light yellow sludge 0.15g was obtained. mp was 157-159 **. The technique is the same although a raw material differs in this composition according to the kind of R.

[0017]Next, the 3rd system of the carbazole derivative used for this invention, [Formula 28]



Although it came out, and it is a polymer shown and that synthesizing method was shown below, it became clear at present that said polymer other than the synthesizing method by this synthesizing process is not compounded. That is, the synthesizing method of the polymer of said carbazole derivative can also be called new synthesizing method.

[0018]The synthesizing method of the polymer of this carbazole derivative is compounded through four synthesizing processes shown below. If it is indicated, [Formula 29]



[0019]Although ketone was returned under the diethylether solvent using LiBH_4 , in the first process (**) of this synthesizing method, it was not restricted to LiBH_4 as a reducing agent not only in diethylether as a solvent.

[0020]The compound (1) and carbazole which were obtained are made to react under said conditions, and a compound (2) is made to compound in the second process (**).

Nitrobenzene may be used although o-dichlorobenzene is used as a solvent at this time.

[0021]The obtained compound (2) is made into the bottom of a benzene solvent, p-toluenesulfonic acid is made into a catalyst, dehydration is performed, and the vinyl derivative (3) of a carbazole compound is made to compound in the third process (**).

[0022]And although the vinyl derivative (3) of the obtained carbazole is polymerized and the target polymer is obtained in the fourth process (**), Although toluene is used as a solvent

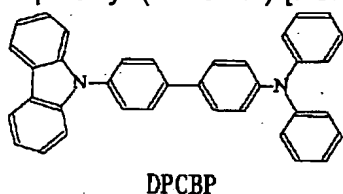
and azobisisobutironitoriru is used as a polymerization initiator, as a solvent, it is not restricted to toluene and a polymerization initiator is not restricted to azobisisobutironitoriru, either.

[0023] This compound is a polymer, and since a hole transporting bed can be created not by vacuum deposition but by the spinner method, a merit comes out enough also in cost.

[0024] Through a nitrogen atom, an electron can move freely, and bars electronic localization, and the carbazole derivative of the 1st indicated as mentioned above - the 3rd system has the high melting point, the stability of a compound is high, and the life as a hole transporting bed becomes long.

[0025]

[Example] Composition of example 1 ** synthetic method (1) diphenylamino cull basil biphenyl (DPCBP) [Formula 30]



[0026] i. The first staircase reaction; the biphenyl 50g (324.23mmol) and the iodine 25g (98.50mmol) were put in the 300-ml three-neck flask which attached the synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of 4-iodo-4'-nitrobiphenyl. It heated to 70 ** using the oil bath, agitating, and 120 ml of nitric acid was dropped into it in the place which biphenyl dissolved. Since it begins to have flowed back below 100 **, it agitated for 2 hours and was made to react. It returned to the room temperature after ending reaction, and ice-cooled after that. After washing and carrying out a decantation with 150 ml of ice water, it washed by a little ** ethanol, and suction filtration was carried out using the nutsche. And it was made to decompress and dry with a pump in a desiccator. The obtained solid was put in to 1000-ml Mayer, and the decantation was washed and carried out with a little heat benzene. 700 ml of benzene was added there and it heated, when boiling, it filtered, and filtrate was settled at the cold room, and recrystallization was performed. The 4-iodo-4'-nitrobiphenyl 30g of the light yellow needle crystal was obtained. The yield of this compounded compound was 64%, and m.p. was 215-220 **.

[0027] Second stage story reaction; The synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of 4-carbazoyl 4'-nitrobiphenyl into the attached 200-ml 4 mouth flask ii. The 4-iodo-4'-nitrobiphenyl 32g (98.43mmol), 15.67 g (93.74mmol) of carbazole, the 18-crown 6-ether 8.26g (31.25mmol), K_2CO_3 13.60g (98.43mmol), and Cu0.9928g (15.62mmol) were put in. And 100 ml of o-dichlorobenzene is added as a solvent, and it heated to 190 ** and was made to react by a silicon oil bath under N_2 air current for 24 hours. 30 ml of benzene was added to the reaction mixture after ending reaction, keeping the temperature of oil at about

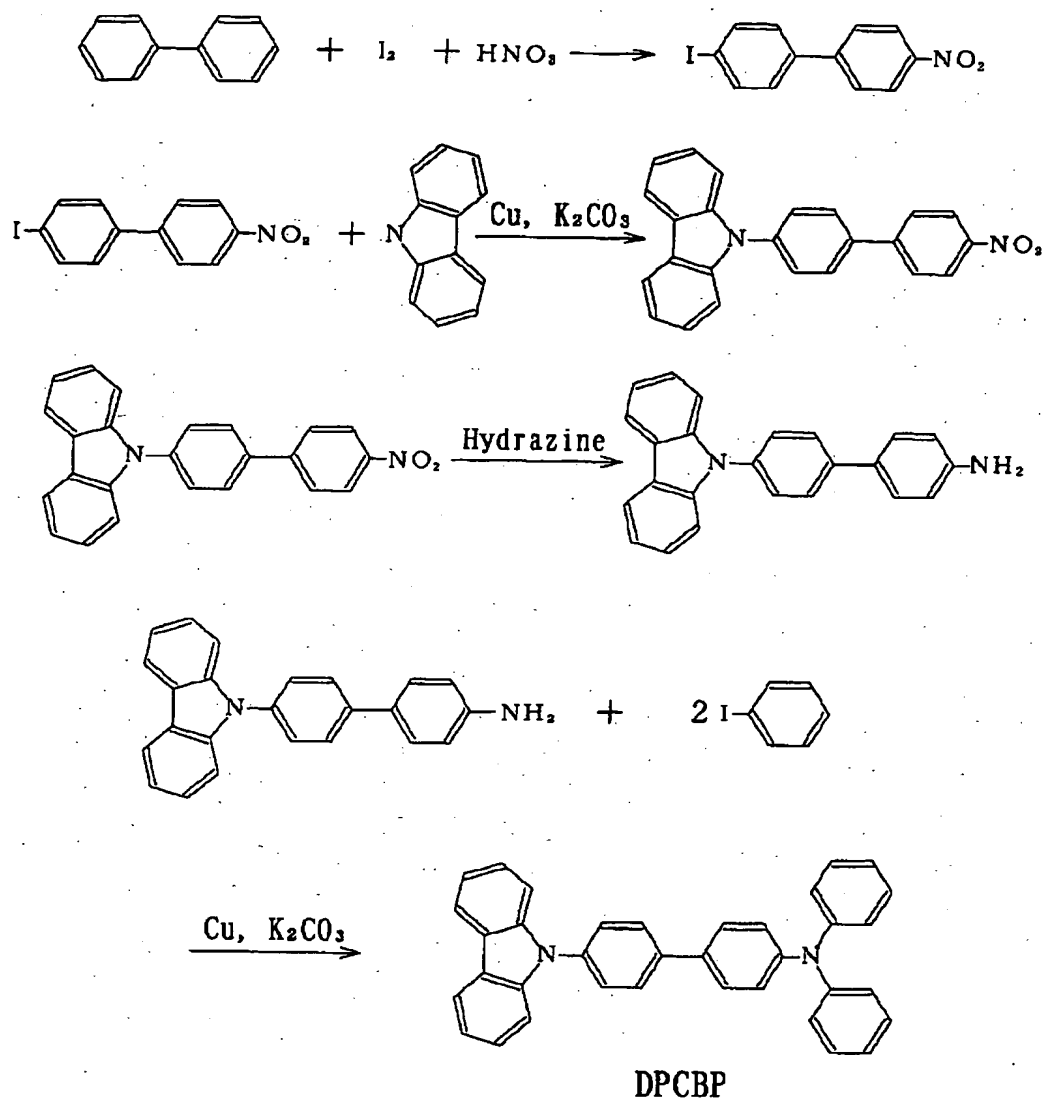
80 **. Suction filtration was still carried out using the nutsche with the hot state, and filtrate and residue were obtained. After washing and drying residue with methanol, it melted in THF and suction filtration was carried out using the nutsche. This filtrate was condensed by the evaporator and the yellow crystal 5.67g was obtained. It was made to dry after diethylether and methanol washed the solid obtained by condensing filtrate by an evaporator. Benzene performed recrystallization and the yellow crystal 2.73g was obtained. The yield of this compounded compound was 23.4%, and m.p. was 274-279 **.

[0028]The third staircase reaction; The synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of 4-carbazoyl biphenylamine into the attached 500-ml 4 mouth flask iii. The 4-carbazoyl 4'-nitrobiphenyl 5.00g (13.70mmol), 2.00 g of palladium activity carbon (Pd10%) was put in. And it heated to 50 ** with the water bath, adding and agitating THF250ml and 50 ml of ethanol as a solvent, and 34.2 ml (683.2mmol) of hydrazine 1 hydrates were dropped. Furthermore it heats, and it agitated for 2 hours and was made to react at 70-80 **. After ending reaction, it ice-cooled and suction filtration was carried out using the nutsche at 0 **. After methanol washed the solid obtained by condensing filtrate by an evaporator, suction filtration was carried out using the nutsche. And it was made to decompress and dry with a pump in a desiccator, and the light yellow solid 4.30g was obtained. The yield of this compounded compound was 93.7%, and m.p. was 218-220 **.

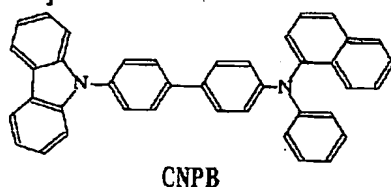
[0029]The fourth staircase reaction; The synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of diphenylamino cull basil biphenyl into the attached 100-ml 4 mouth flask iv. 4.29 g (12.83mmol) of 4-carbazoyl biphenylamine, 6.54 g (32.07mmol) of iodobenzenes, the 18-crown 6-ether 1.13g (4.276mmol), K_2CO_3 3.90g (13.48mmol), and Cu0.1359g (2.138mmol) were put in. And 35 ml of o-dichlorobenzene is added as a solvent, and it heated to 190 ** and was made to react by a silicon oil bath under N_2 air current for 24 hours. 10 ml of benzene was added to the reaction mixture after ending reaction, keeping the temperature of oil at about 80 **. Suction filtration was still carried out using the nutsche with the hot state. It was made to dry after methanol washed the solid obtained by condensing filtrate by an evaporator. It was applied to the silica gel column (WAKOGERU C-200, solvent benzene), and fractionation was carried out. It referred to thin layer chromatography, a part for the purpose was condensed by the evaporator, vacuum drying was performed further, and the light green solid 1.37g was obtained. Among these, 0.36 g was refined by the sublimating method and the light yellow solid 0.21g was obtained.

Yield12.8% m.p.....202-207 ** Tg83 ** IRDrawing 2 reference 1H -NMR ($CDCl_3$) Refer to drawing 3. [0030]If the reaction formula in this synthesizing method is described, it will become as follows.

[Formula 31]



[0031](2) Composition of 4-carbazoyl 4'-naphthylphenyl biphenyldiamine (CNPB) [Formula 32]



[0032]The first staircase reaction; The synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of 4-iodo-4'-carbazoylbiphenyl into the attached 200-ml 4 mouth flask i. The diiodobiphenyl 25g (61.58mmol), 9.806 g (58.64mmol) of carbazole, the 18-crown 6-ether 5.167g (19.55mmol), K_2CO_3 8.510g (61.58mmol), and Cu0.621g (9.774mmol) were put in. And 120 ml of o-dichlorobenzene is added as a solvent, and it heated to 190 ** and was made to react by a silicon oil bath under N_2 air current for 24 hours. 30 ml of benzene was added to the reaction mixture after ending reaction, keeping the temperature of oil at about 80 **. Suction filtration was still carried out using the nutsche with the hot state. After diethylether

and acetone washed the solid obtained by condensing filtrate by an evaporator, it dissolved in benzene thoroughly and the solid was filtered automatically. Filtrate was condensed by the evaporator, after adding a little benzene and heating again, when allowing to stand at the room temperature and becoming about 40 °C; suction filtration was carried out using the nutsche, and the white solid 7.20g was obtained. The yield of this compounded compound was 26.3%, m.p. was 269-271 °C and Tg was 123 °C.

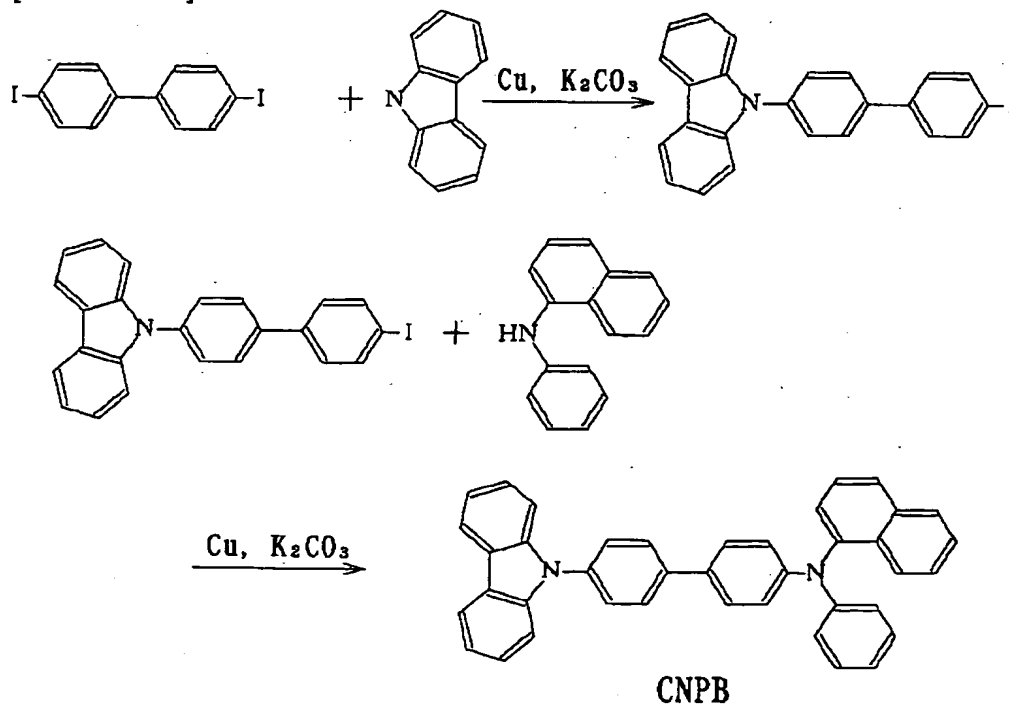
[0033]Second stage story reaction; The synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of CNPB into the attached 100-ml 4 mouth flask ii. The 4-iodo-4'-carbazoylbiphenyl 5.00g (11.24mmol), 2.96 g (13.48mmol) of N-phenyl-1-naphthylamine (alpha-), the 18-crown 6-ether 0.49g (1.87mmol), K₂CO₃ 1.86g (13.48mmol), and Cu0.238g (3.75mmol) were put in.

And 25 ml of o-dichlorobenzene is added as a solvent, and it heated to 190 °C and was made to react by a silicon oil bath under an N₂ air current for 24 hours. 10 ml of benzene was added to the reaction mixture after ending reaction, keeping the temperature of oil at about 80 °C. Suction filtration was still carried out using the nutsche with the hot state. It was made to dry after methanol washed the solid obtained by condensing filtrate by an evaporator. It was applied to the silica gel column (WAKOGERU C-200, solvent benzene: hexane =1:1), and fractionation was carried out. It referred to thin layer chromatography, a part for the purpose was condensed by the evaporator, vacuum drying was performed further, and the yellow solid 0.81g was obtained.

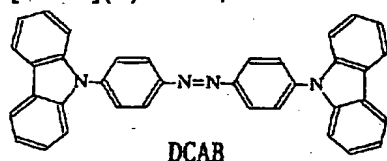
Yield13.46% m.p.....140-145 °C Tg103 °C

IRDrawing 4 reference ¹H-NMR (CDCl₃) Refer to drawing 5. [0034]If the reaction formula in this synthesizing method is described, it will become as follows.

[Formula 33]



[0035](3) Composition of dicarba ZOIRU azobenzene (DCAB) [Formula 34]

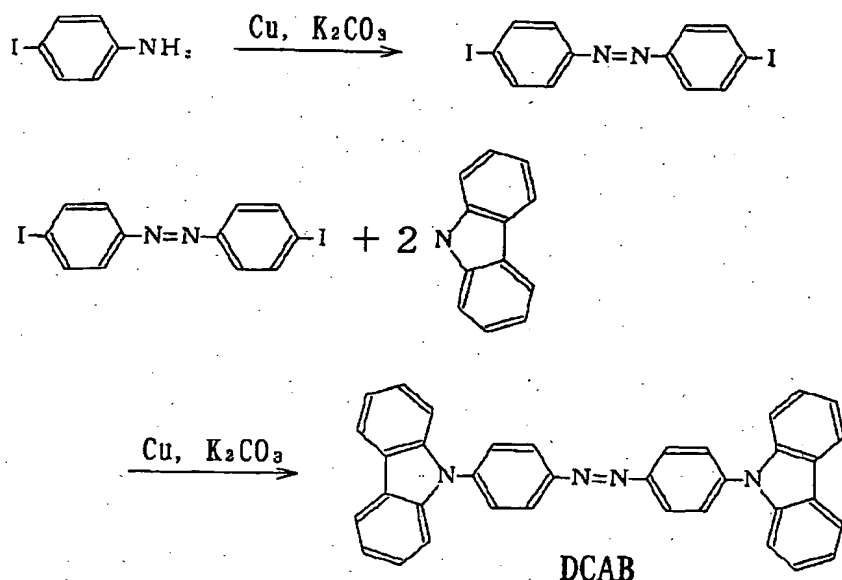


[0036]The first staircase reaction; i. The sodium perborate 4 hydrate 14.25g (92.59mmol) dissolved in 90 ml of glacial acetic acid into the 300-ml three-neck flask furnished with the synthetic mechanical stirrer and calcium chloride tube of 4,4'-diiodoazobenzene is put in, 10 g (45.66mmol) of p-iodoaniline dissolved in 90 ml of glacial acetic acid was added. And it heats to 45-50 **, and it agitated for 3 hours and was made to react by an oil bath. Suction filtration was carried out after ending reaction using the nutsche, and 6.02 g of light brown 4,4'-diiodoazobenzene was obtained. The yield of this compounded compound was 32.5%, and m.p. was 245-248 **.

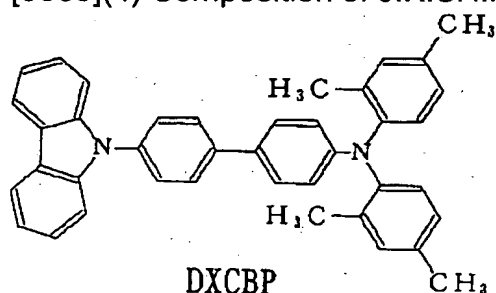
[0037]Second stage story reaction; The synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of dicarba ZOIRU azobenzene into the attached 100-ml 4 mouth flask ii. 5.35 g (12.32mmol) of 4,4'-diiodoazobenzene, 4.33 g (25.86mmol) of carbazole, the 18-crown 6-ether 1.086g (4.12mmol), K_2CO_3 3.574g (25.86mmol), and Cu0.132g (2.08mmol) were put in. And 30 ml of o-dichlorobenzene is added as a solvent, and it agitated for 24 hours and was made to heat to 190 ** and to react by a silicon oil bath, under N_2 air current. 10 ml of benzene was added to the reaction mixture after ending reaction, keeping the temperature of oil at about 80 **. Suction filtration was still carried out using the nutsche with the hot state. After diethylether and acetone washed the solid obtained by condensing filtrate by an evaporator and recrystallizing with benzene, vacuum drying was carried out and the orange solid 4.00g was obtained.

Yield63.4% m.p.....291-293 ** IRDrawing 6 reference 1H -NMR ($CDCl_3$) Refer to drawing 7. [0038]If the reaction formula in this synthesizing method is described, it will become as follows.

[Formula 35]



[0039](4) Composition of JIKISHIRIRUAMINO cull basil biphenyl (DXCBP) [Formula 36]



[0040]i. The first staircase reaction; the biphenyl 50g (324.23mmol) and the iodine 25g (98.50mmol) were put in the 300-ml three-neck flask which attached the synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of 4-iodo-4'-nitrobiphenyl. It heated to 70 °C using the oil bath, agitating, and 120 ml of nitric acid was dropped into it in the place which biphenyl dissolved. Since it begins to have flowed back below 100 °C, it agitated for 2 hours and was made to react. It returned to the room temperature after ending reaction, and ice-cooled after that. After washing and carrying out a decantation with 150 ml of ice water, it was washed by a little ethanol, and suction filtration was carried out using the nutsche. And it was made to decompress and dry with a pump in a desiccator. The obtained solid was put in to 1000-ml Mayer, and the decantation was washed and carried out with a little heat benzene. 700 ml of benzene was added there and it heated, when boiling, it filtered, and filtrate was settled at the cold room, and recrystallization was performed. The 4-iodo-4'-nitrobiphenyl 30g of the light yellow needle crystal was obtained. The yield of this compounded compound was 64%, and m.p. was 215-220 °C.

[0041]Second stage story reaction; The synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of 4-carbazoyl 4'-nitrobiphenyl into the attached 200-ml 4 mouth flask ii. The 4-iodo-4'-nitrobiphenyl 32g (98.43mmol), 15.67 g (93.74mmol) of carbazole, the 18-crown 6-ether 8.26g (31.25mmol), K_2CO_3 13.60g (98.43mmol), and Cu0.9928g (15.62mmol) were put in.

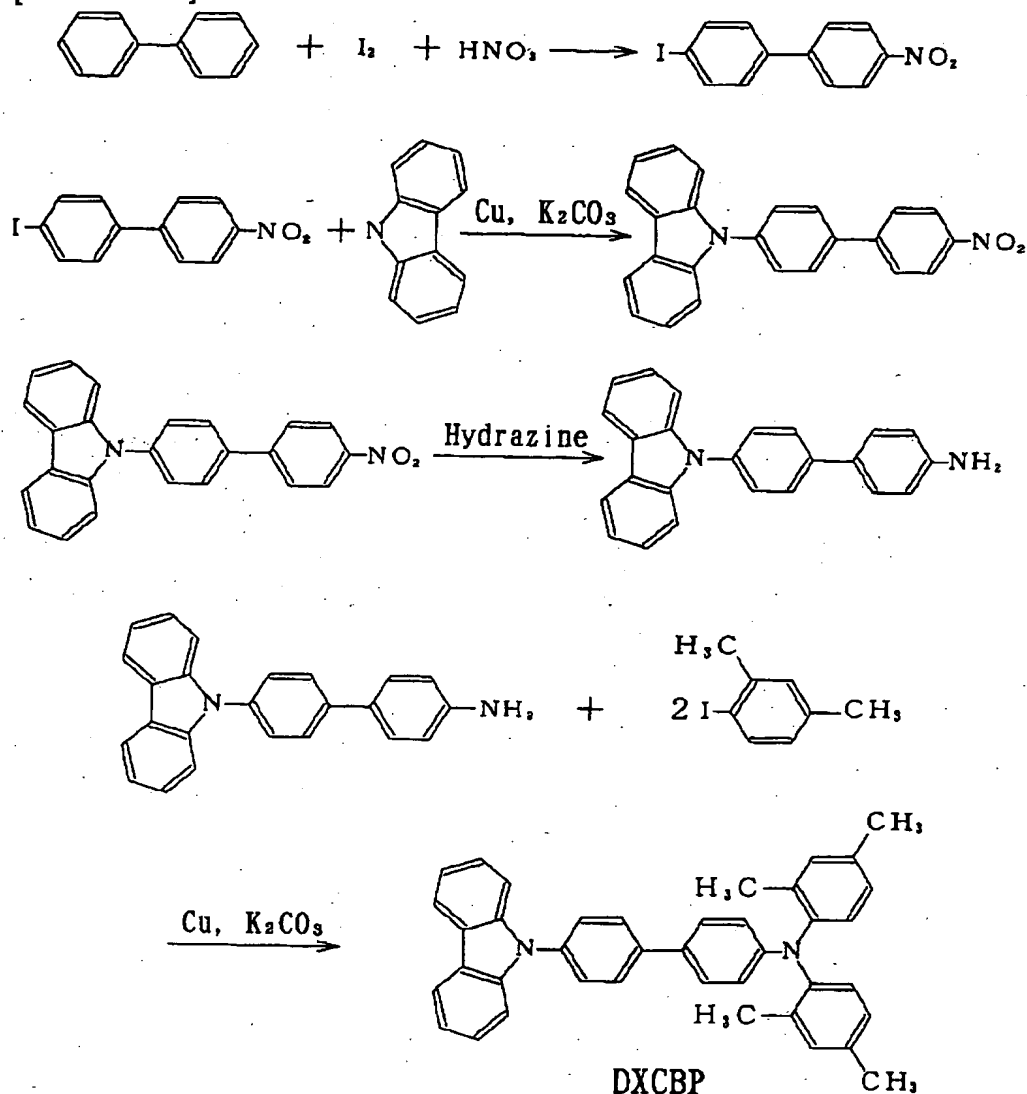
And 100 ml of o-dichlorobenzene is added as a solvent, and it heated to 190 ** and was made to react by a silicon oil bath under N₂ air current for 24 hours. 30 ml of benzene was added to the reaction mixture after ending reaction, keeping the temperature of oil at about 80 **. Suction filtration was still carried out using the nutsche with the hot state, and filtrate and residue were obtained. After washing and drying residue with methanol, it melted in THF and suction filtration was carried out using the nutsche. This filtrate was condensed by the evaporator and the yellow crystal 5.67g was obtained. It was made to dry after diethylether and methanol washed the solid obtained by condensing filtrate by an evaporator. Benzene performed recrystallization and the yellow crystal 2.73g was obtained. The yield of this compounded compound was 23.4%, and m.p. was 274-279 **.

[0042]The third staircase reaction; The synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of 4-carbazoyl biphenylamine into the attached 500-ml 4 mouth flask iii. The 4-carbazoyl 4'-nitrobiphenyl 5.00g (13.70mmol), 2.00 g of palladium activity carbon (Pd10%) was put in. And it heated to 50 ** with the water bath, adding and agitating THF250ml and 50 ml of ethanol as a solvent, and 34.2 ml (683.2mmol) of hydrazine 1 hydrates were dropped. Furthermore it heats, and it agitated for 2 hours and was made to react at 70-80 **. After ending reaction, it ice-cooled and suction filtration was carried out using the nutsche at 0 **. After methanol washed the solid obtained by condensing filtrate by an evaporator, suction filtration was carried out using the nutsche. And it was made to decompress and dry with a pump in a desiccator, and the light yellow solid 4.30g was obtained. The yield of this compounded compound was 93.7%, and m.p. was 218-220 **.

[0043]The fourth staircase reaction; The synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of JIKISHIRIRUAMINO cull basil biphenyl into the attached 100-ml 4 mouth flask iv. 4.29 g (12.83mmol) of 4-carbazoyl biphenylamine, 7.44 g (32.07mmol) of iodoxyline, the 18-crown 6-ether 1.13g (4.276mmol), K₂CO₃ 3.90g (13.48mmol), and CuO.1359g (2.138mmol) were put in. And 35 ml of o-dichlorobenzene is added as a solvent, and it heated to 190 ** and was made to react by a silicon oil bath under N₂ air current for 24 hours. 10 ml of benzene was added to the reaction mixture after ending reaction, keeping the temperature of oil at about 80 **. Suction filtration was still carried out using the nutsche with the hot state. It was made to dry after methanol washed the solid obtained by condensing filtrate by an evaporator. It was applied to the silica gel column (WAKOGERU C-200, solvent benzene), and fractionation was carried out. It referred to thin layer chromatography, a part for the purpose was condensed by the evaporator, vacuum drying was performed further, and the light yellow solid 1.69g was obtained. Among these, 0.30 g was refined by the sublimating method and the white solid 0.24g was obtained.

Yield24.3% m.p.....227 ** Tg99 ** IRDrawing 8
reference ¹H-NMR (CDCl₃) Refer to drawing 9. [0044]If the reaction formula in this synthesizing method is described, it will become as follows.

[Formula 37]



[0045]** In order to remove thoroughly the particles adhering to the 50 mm of washing x50mmITO (indium oxidation tin) coat substrate face of the creation (a) ITO board of an organic EL device, this substrate was dipped into THF and it irradiated with the ultrasonic wave for 10 minutes.

(b) In order to make into a hole transporting bed the compound compounded this time [of various thin films / creation], vacuum deposition of the compound was carried out to up to the washed ITO board, respectively. An aluminium complex and Alq3 were vapor-deposited in the vacuum as an electron transport layer to up to the substrate. The organic EL device which carries out vacuum deposition of aluminum-Li continuously used as the negative pole, and is shown in drawing 10 was created.

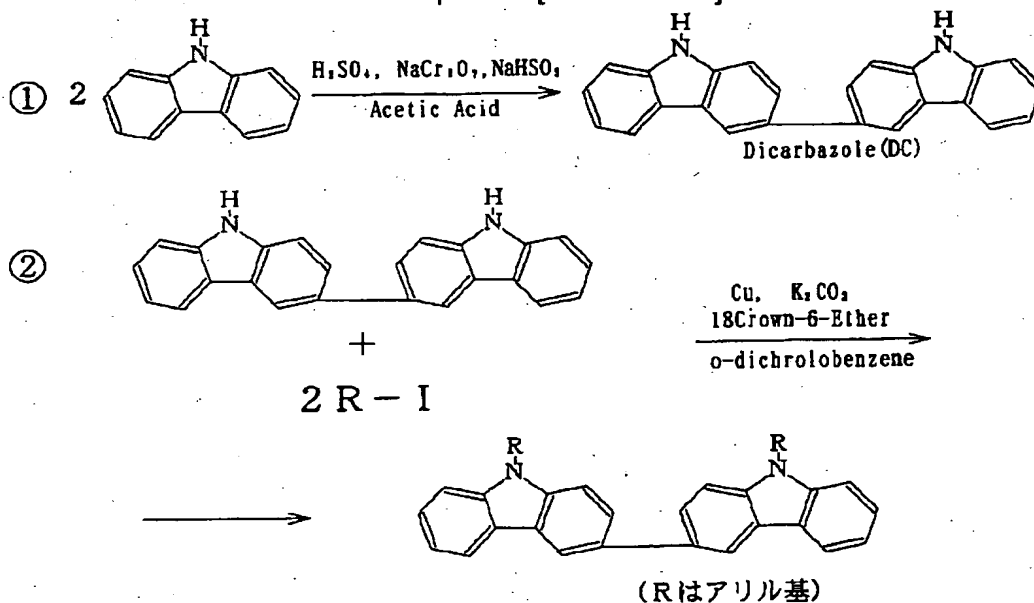
[0046]** ITO of the organic EL device in which the luminosity of the EL element carried out measurement creation is used as the anode, voltage was gradually raised by having used aluminum-Li as the negative pole, luminosity was measured, and it asked for each obtained maximum luminance. TPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl 4,4'-

diamine) currently conventionally used for the hole transporting bed was used as comparison. A result is shown below (Table 1).

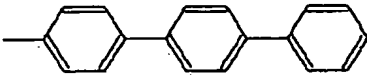
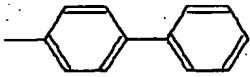
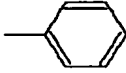
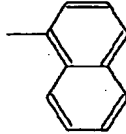
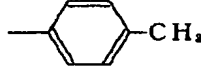
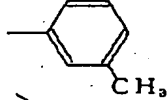
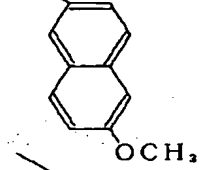
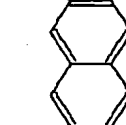
[Table 1]

	輝度 (cd/m ²)
(1) シ' フェニルアミノカルバ' シ' ルビ' フェニル	1 8 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0
(2) 4-カルバ' リ' イル-4-ナフチルフェニルビ' フェニルシ' アミン	1 7 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0
(3) シ' カルバ' リ' イルア' ベ' ンゼ' ン	2 2 0 0 0 以上
(4) シ' キシリルアミノカルバ' シ' ルビ' フェニル	1 2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0
比較例 (TPD)	1 2 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0

[0047] The synthetic reaction type of the synthetic (1) various compounds of an example 2
 ** dicarbazole derivative compound [Formula 38]



(2) The melting point of various compounds [Formula 39]

		m. p.
R—		DCDT 321°C
		DCBP 235°C
		DCP 153°C
		DCN 177°C
		DCpto 159°C
		DCmto 189°C
		β -DCMON 256°C
		β -DCN 301°C

[0048]** The organic EL device which makes the compound which washed and compounded the ITO board according to the creation aforementioned example 1 of an organic EL device a hole transporting bed was created.

[0049]** ITO of the organic EL device in which the luminosity of the EL element carried out measurement creation is used as the anode, voltage was gradually raised by having used aluminum-Li as the negative pole, and luminosity was measured. TPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl 4,4'-diamine) currently used conventionally was used for the hole transporting bed as comparison. A result is shown in drawing 11.

[0050]Example 3** . The synthetic i. first staircase reaction of a carbazole derivative polymer compound; The synthetic mechanical stirrer and bubble tube cooler of a 4-(1-hydroxyethyl)-4'-iodobenzene into the attached 500-ml three-neck flask 1.77g of lithium borohydride. 200 ml of diethylether was put in as (81.28mmol) and a solvent. The solution which melted 10 g (40.64mmol) of 4-iodoacetophenones was dropped at 50 ml of diethylether, agitating all over an ice water bus. Since it heated and begins to have flowed back to 35 ** using an oil bath, it agitated for 2 hours and was made to react after the end of dropping. It returned to the room temperature after ending reaction, and ice-cooled after that. The obtained solution was washed using the separating funnel in order of 250 ml of

ice water, 250 ml of hydrochloric acid aqueous solutions of 1 N, 3% of sodium bicarbonate solution [250 ml of], and 250 ml of distilled water. The sodium sulfate 20g was added to the obtained solution, and it settled overnight and dried. This solution was condensed by the evaporator, vacuum stoving was performed at 30 **, and 8.02 g of white-crystals 4-(1-hydroxyethyl)-4'-iodobenzenes were obtained.

[0051]Second stage story reaction; The synthetic mechanical stirrer and bubble tube condenser tube of 9-(4-(1-hydroxyethyl) phenyl) carbazole into the attached 200-ml three-neck flask ii. 10.00 g (40.3mmol) of 4-(1-hydroxyethyl)-4'-iodobenzenes, 6.13g (36.65mmol), the 18-crown 6-ether 3.23g (12.21mmol), the potassium carbonate 5.57g (40.31mmol), and the copper 0.39g (6.11mmol) were put in.) of carbazole And dichlorobenzene is added as a solvent, and it agitated for 24 hours and was made to heat to 190 ** and to react by a silicone oil bath, among N₂ air current. Suction filtration was carried out after ending reaction using the nutsche with the hot state, and black filtrate was obtained. The obtained filtrate was covered over solvent benzene and the column chromatography using WAKOGERU 200. The obtained solution was performed by the evaporator, concentration and vacuum stoving were performed at 30 **, and 3.14 g of brown crystal 9-(4-(1-hydroxyethyl) phenyl) carbazole was obtained. The compound of the obtained above-mentioned synthetic reaction is [m.p.] 132 ** in yield 80%.

The NMR chart of this compound is shown in drawing 12.

[0052]iii. The third staircase reaction; 250 ml of benzene was put as 0.18 g (1.04mmol) of p-toluenesulfonic acid, and a solvent in the 500-ml three-neck flask furnished with the synthetic mechanical stirrer and bubble tube condenser tube of 4-carbazoylstyrene. The solution which melted 3.00 g (10.43mmol) was dropped at 50 ml of benzene, agitating at a room temperature. Since it begins to heat and have flowed back to 85 ** using the oil bath after the end of dropping, it agitated for 1 hour and was made to react. It returned to the room temperature after ending reaction, and ice-cooled after that. The obtained solution was washed using the separating funnel in order of ice water of 250 ml, 3% of sodium bicarbonate solution [250 ml of], and 250 ml of distilled water. The sodium sulfate 20g was added to the obtained solution, and it settled overnight and dried. It applied to the column chromatography which used solvent benzene-hexane (1:1) and WAKOGERU 200 for the obtained solution. The obtained solution was condensed by the evaporator, vacuum stoving was performed at 30 **, and 0.50 g of white-crystals 4-carbazoylstyrene was obtained. The compound of the obtained above-mentioned synthetic reaction is 18% in yield, and is 110 ** in melting point.

The NMR chart of this compound is shown in drawing 13.

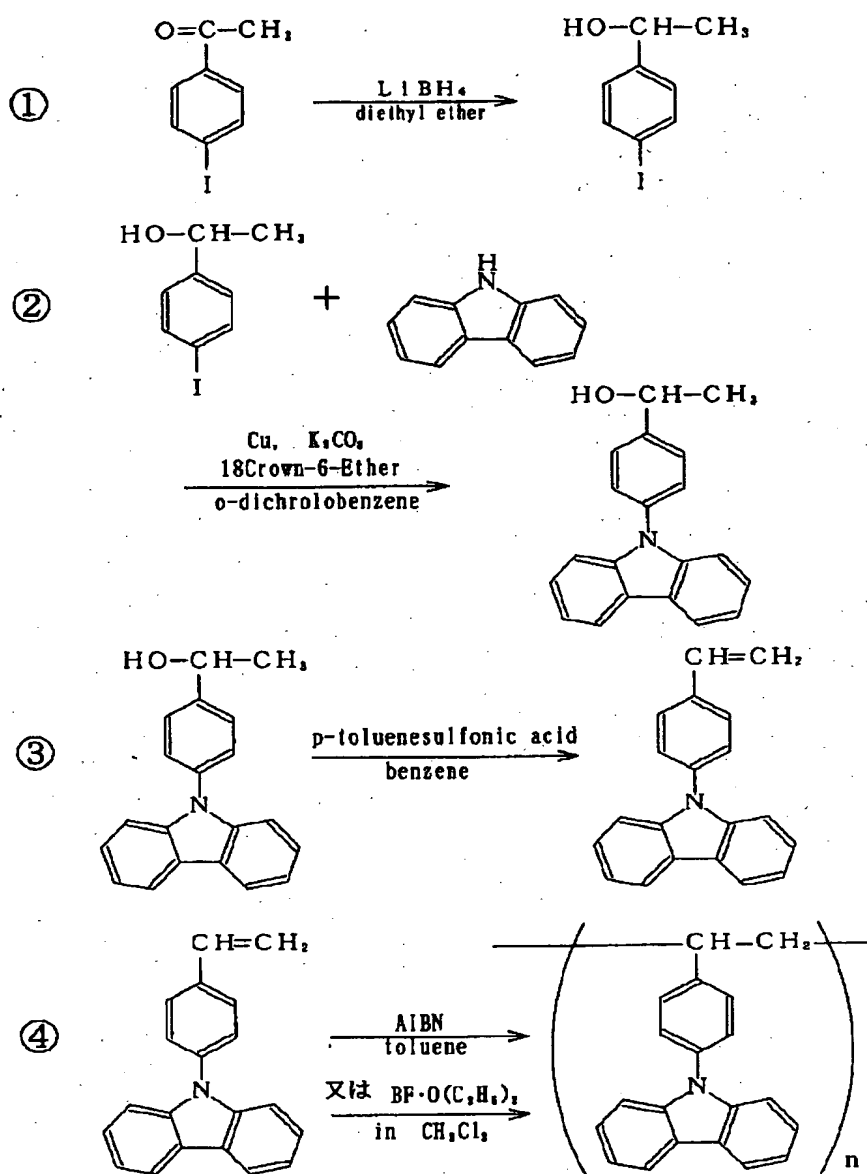
[0053]iv. The fourth staircase reaction (the 1); azobisuisobutironitoriru2.43mg (0.01mmol) was put into the glass tube as 0.2 g (0.7mmol) of poly (4-carbazoylstyrene) radical polymerization 4-carbazoylstyrene, and a polymerization initiator. This glass tube was

cooled all over the dry ice methanol bus, and it was made the vacua. After performing a nitrogen purge 3 times and removing oxygen thoroughly, the sealed tube is carried out, and the glass tube was shaken for 20 hours and made to react at 80 **. It returned to the room temperature after ending reaction, and ice-cooled after that. After carrying out an open pipe, the obtained solution was thrown in in methanol and the white sediment was obtained. It was made to dissolve in dichloromethane and this sediment was settled with methanol. After repeating this reprecipitation 3 times, 0.11 g of white-crystals poly (4-N-carbazoylstyrene) was obtained. The obtained polymers are 55% of yield, more than m.p.250 **, Ip(ionization potential) 6.05eV, and 210 ** of softening temperatures. The NMR chart of this polymer is shown in drawing 14.

[0054]v. The fourth staircase reaction (the 2); 2 ml of dichloromethane was put into the mold flask of 10 ml of poly (4-carbazoylstyrene) cationic polymerization to make as 0.2 g (0.7mmol) of 4-carbazoylstyrene, and a solvent. After making the double rubber stopper this mold flask to make and sealing thoroughly, it cooled to -50 ** using the dry ice methanol bus. Very little boron trifluoride-wood ether complexes were put into a 1-ml hypodermic needle after that, and it thrust into the double rubber stopper, and poured in into the solution. After returning even to a room temperature slowly after that, the solution was thrown in in methanol and the white sediment was obtained. It was made to dissolve in dichloromethane and this sediment was settled with methanol. After repeating this reprecipitation 3 times, 0.15 g of white poly (4-carbazoylstyrene) was obtained. The obtained polymers were 75% of yield, Ip(ionization potential) 6.01eV, and more than m.p.250 **.

[0055]If the reaction formula in this synthesizing method is described, it will become as follows.

[Formula 40]



[0056]** In order to remove thoroughly the particles adhering to the 50 mm of washing x50mm ITO (indium oxidation tin) coat substrate face of the creation (a) ITO board of an organic EL device, this substrate was dipped into THF and it irradiated with the ultrasonic wave for 10 minutes.

(b) In order to make into a hole transporting bed the polymer in which the thin film carried out creation composition, the thin film was created by the polymer spinner method to up to the washed ITO board, and an aluminium complex and Alq3 were vapor-deposited in the vacuum as an electron transport layer to up to the substrate. Vacuum deposition of aluminum-Li continuously used as the negative pole was carried out, and the organic EL device was created.

[0057]** ITO of the organic EL device in which the luminosity of the EL element carried out measurement creation is used as the anode, voltage was gradually raised by having used aluminum-Li as the negative pole, and luminosity was measured. Maximum luminance

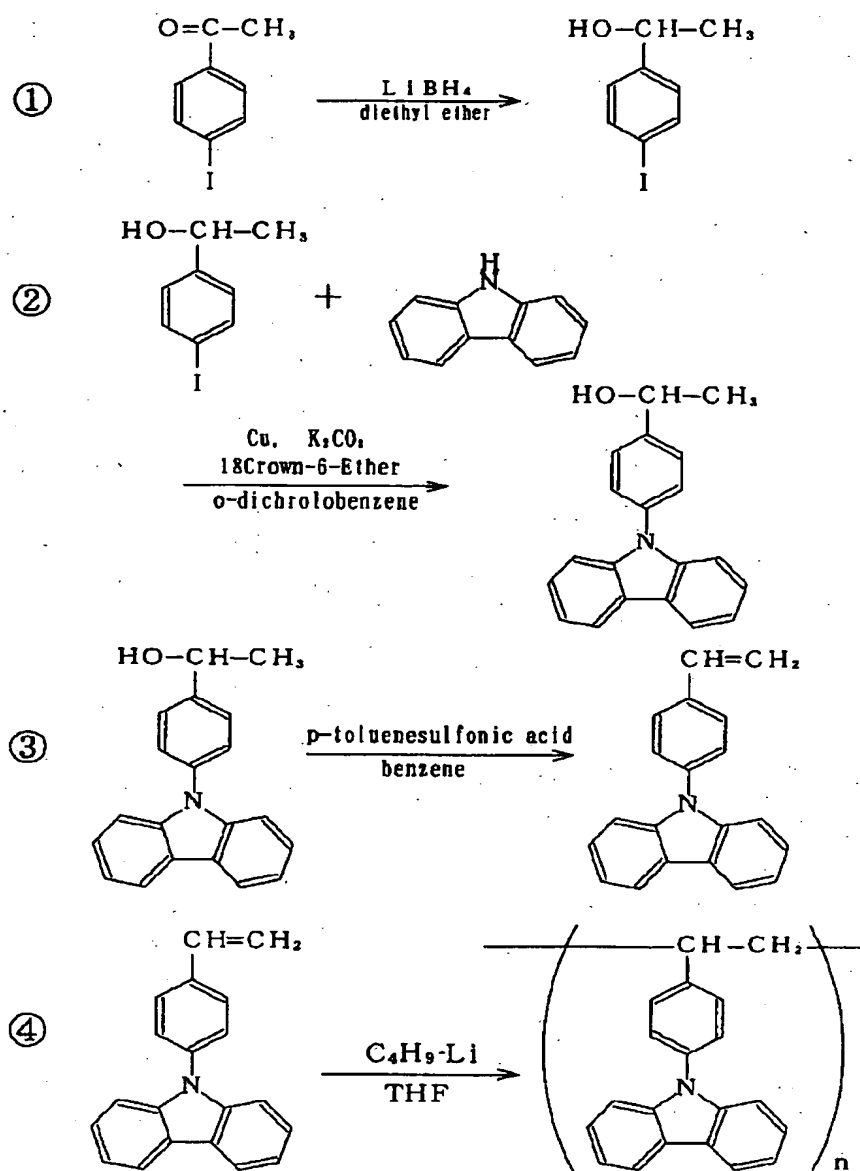
8100 cd/m² was obtained. TPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl 4,4'-diamine) currently conventionally used for the hole transporting bed was used as comparison. A result is shown in drawing 15.

[0058]The first - the third staircase reaction were performed according to the synthetic aforementioned example 3 of an example 4 ** carbazole derivative polymer compound. The fourth staircase reaction; 2 ml of tetrahydrofurans were put into the mold flask of 10 ml of poly (4-carbazoylstyrene) anionic polymerization to make as 0.2 g (0.7mmol) of 4-carbazoylstyrene, and a solvent. After making the double rubber stopper this mold flask to make and sealing thoroughly, it cooled to -80 ** using the dry ice acetone bus. Very a small amount of butyl lithium was put into a 100-ml hypodermic needle after that, and it thrust into the double rubber stopper, and poured in into the solution. After returning even to a room temperature slowly after that, the solution was thrown in in methanol and the white sediment was obtained. It was made to dissolve in dichloromethane and this sediment was settled with methanol. After repeating this reprecipitation 3 times, 0.12 g of white-crystals poly (4-carbazoylstyrene) was obtained. The obtained polymer was 60% of yield.

[0059]If the reaction formula in this synthesizing method is described, it will become as follows.

[0060]

[Formula 41]



[0061]** The organic EL device which makes the polymer which washed and compounded the ITO board according to the creation aforementioned example 3 of an organic EL device a hole transporting bed was created.

[0062]** ITO of the organic EL device in which the luminosity of the EL element carried out measurement creation is used as the anode, voltage was gradually raised by having used aluminum-Li as the negative pole, and luminosity and current density were measured.

Maximum luminance 14000 cd/m^2 was obtained. A result is shown in drawing 16.

[0063]

[Effect of the Invention]As explained above, in this invention, the carbazole derivative of a special structure which this invention persons found out is used for a hole transporting bed. Therefore, the life of an organic multilayer type EL element is prolonged by leaps and bounds, and, moreover, it can be considered as an organic multilayer type EL element with high luminescent ability.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329737

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

D

C 0 9 K 11/06

6 4 5

C 0 9 K 11/06

6 4 5

// C 0 7 D 209/82

C 0 7 D 209/82

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願平10-260328

(22) 出願日 平成10年(1998) 9 月14日

(31) 優先権主張番号 特願平10-63370

(32) 優先日 平10(1998) 3 月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000108546

タイホー工業株式会社

東京都港区高輪 2 丁目21番44号

(71) 出願人 593104615

仲矢 忠雄

大阪府茨木市北春日丘 4 丁目 2 - 29

(72) 発明者 仲矢 忠雄

大阪府茨木市北春日丘 4 丁目 2 - 29

(72) 発明者 山内 隆夫

東京都港区高輪二丁目21番44号 タイホー工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福田 武通 (外 2 名)

最終頁に続く

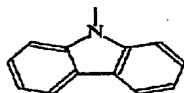
(54) 【発明の名称】 有機多層型エレクトロルミネッセンス素子及び有機多層型エレクトロルミネッセンス素子用構造体の合成方法

(57) 【要約】

【課題】 電界発光素子の中で、特に有機エレクトロルミネッセンス (E L) 素子に使用される構造体に関し、それを組み込んだ有機多層型 E L 素子、及び有機多層型 E L 素子用構造物の合成方法を提案する。

【解決手段】 一般式

【化 4 2】



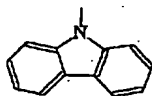
で示される 9-カルバゾリルを分子構造内に含有する化合物をホール輸送層に用いた。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

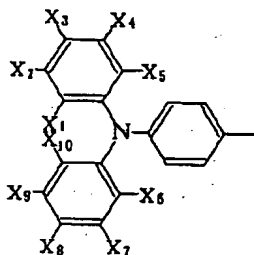
【化 1】



で示される 9-カルバゾリルを分子構造内に含有する化合物をホール輸送層に用いたことを特徴とする有機多層型エレクトロルミネッセンス素子。

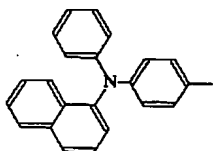
【請求項 2】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有する化合物が

【化 2】

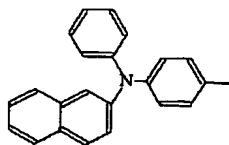


($X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}$ はそれぞれ H, CH_3 基, C_2H_5 基, OCH_3 基, OC_2H_5 基, フェニル基より選ばれる。

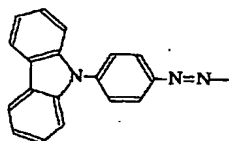
【化 4】



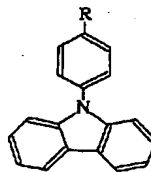
【化 5】



【化 6】



2



(Rは窒素含有アリル基)

で示される一種以上のカルバゾール誘導体である事の特徴とする請求項 1 に記載の有機多層型エレクトロルミネッセンス素子。

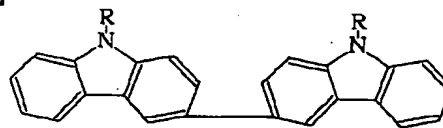
【請求項 3】 窒素含有アリル基が

【化 3】

で示される一種以上のカルバゾール誘導体である事の特徴とする請求項 2 に記載の有機多層型エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有する化合物が

【化 7】

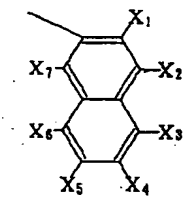
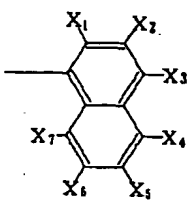
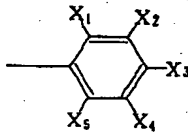
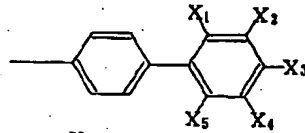
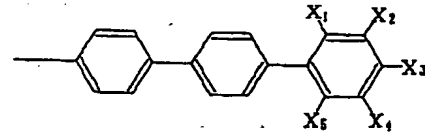


(Rはアリル基)

で示される一種以上のジカルバゾール誘導体である事の特徴とする請求項 1 に記載の有機多層型エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 アリル基が

【化 8】

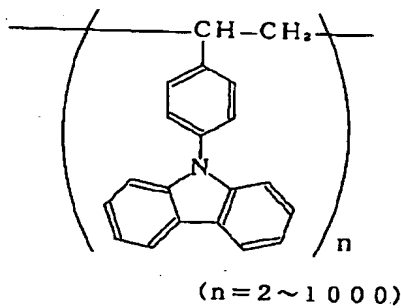


($X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7$ は
それぞれH, CH_3 基, C_2H_5 基,
 OCH_3 基, OC_2H_5 基
より選ばれる。

で示される一種以上のジカルバゾール誘導体である事を
特徴とする請求項4に記載の有機多層型エレクトロルミ
ネッセンス素子。

【請求項6】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有す
る化合物が

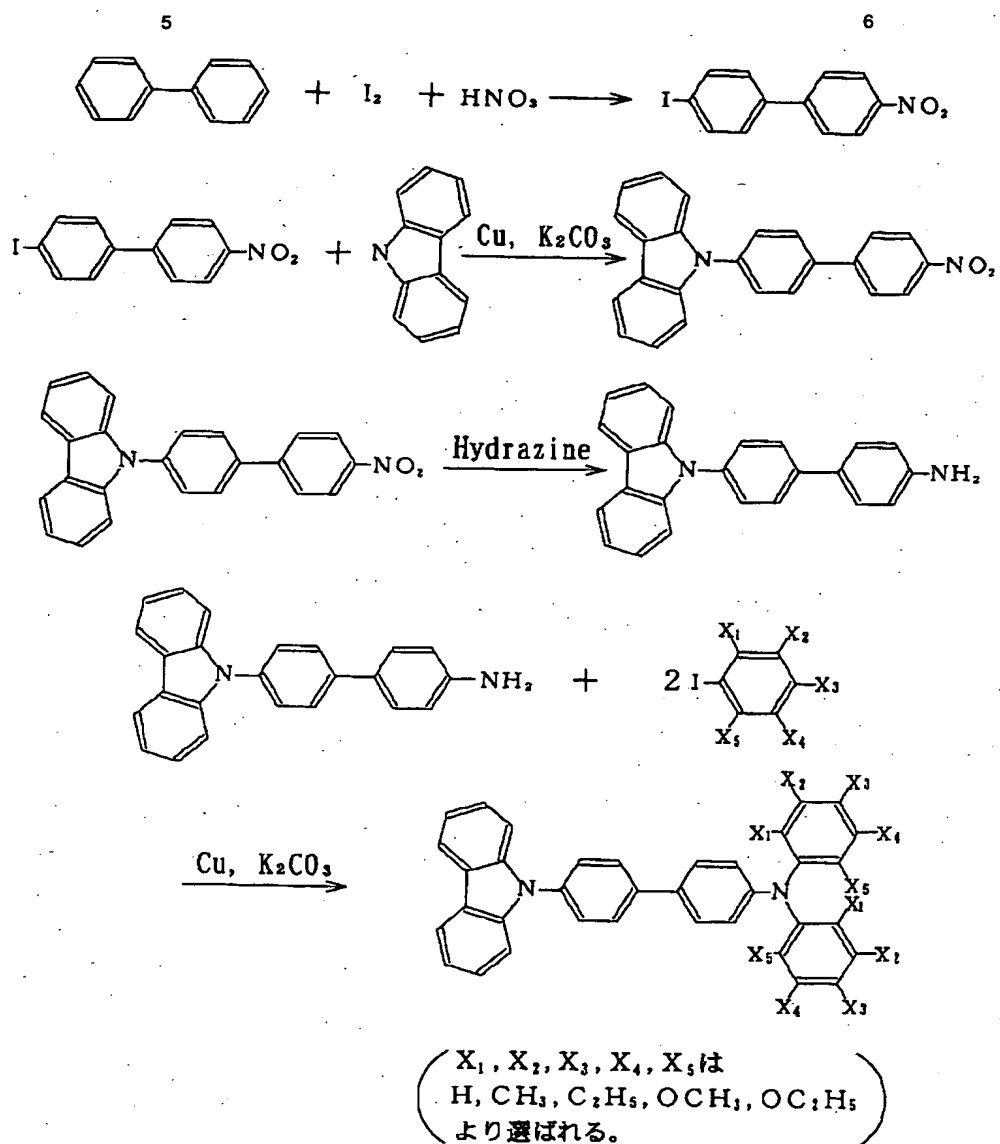
【化9】



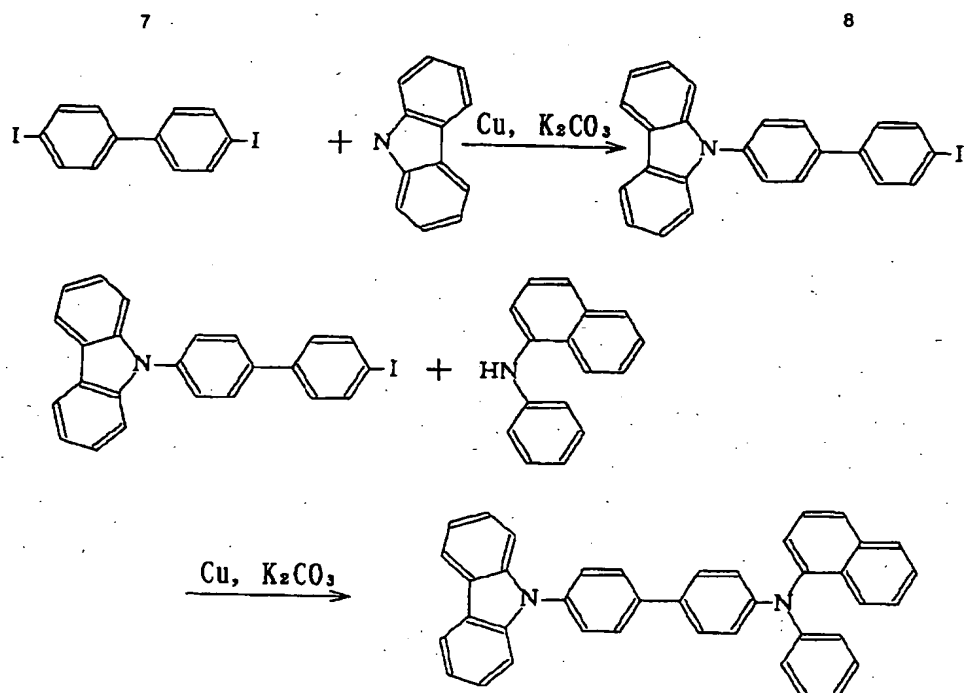
で示される重合体である事を特徴とする請求項1に記載
の有機多層型エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有す
るカルバゾール誘導体の合成工程が

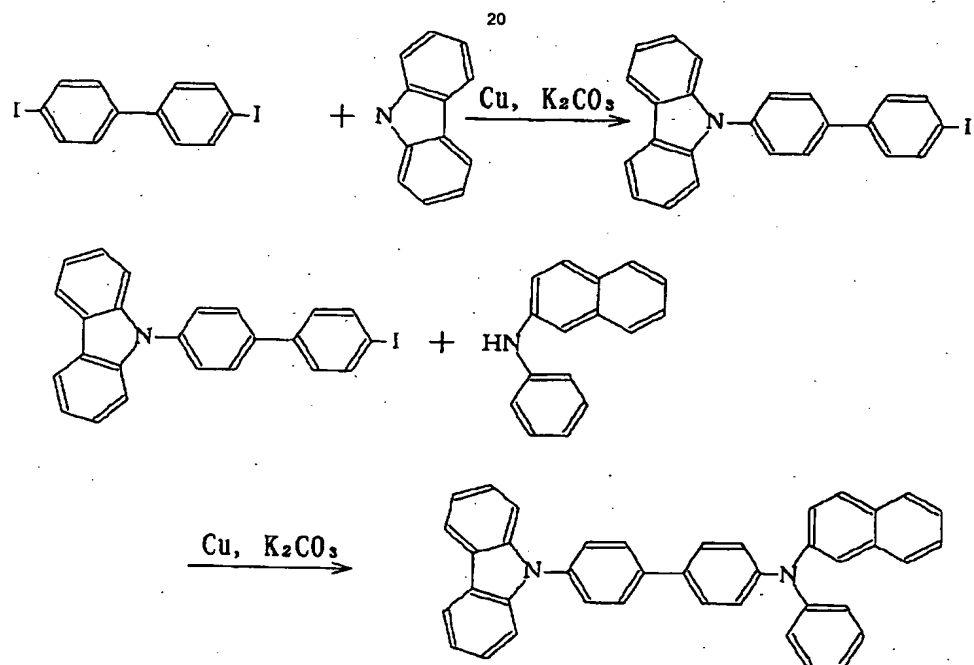
【化10】



【化11】

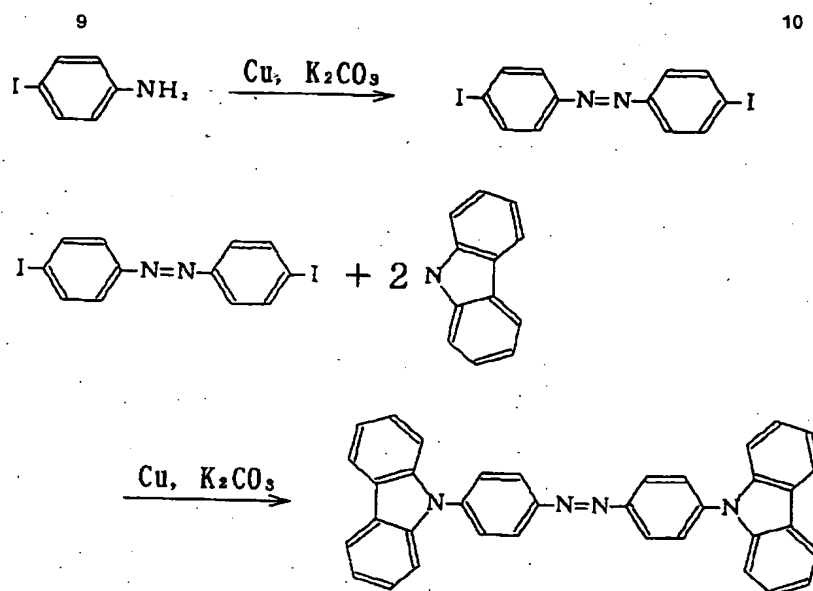


【化 12】



【化 13】

40

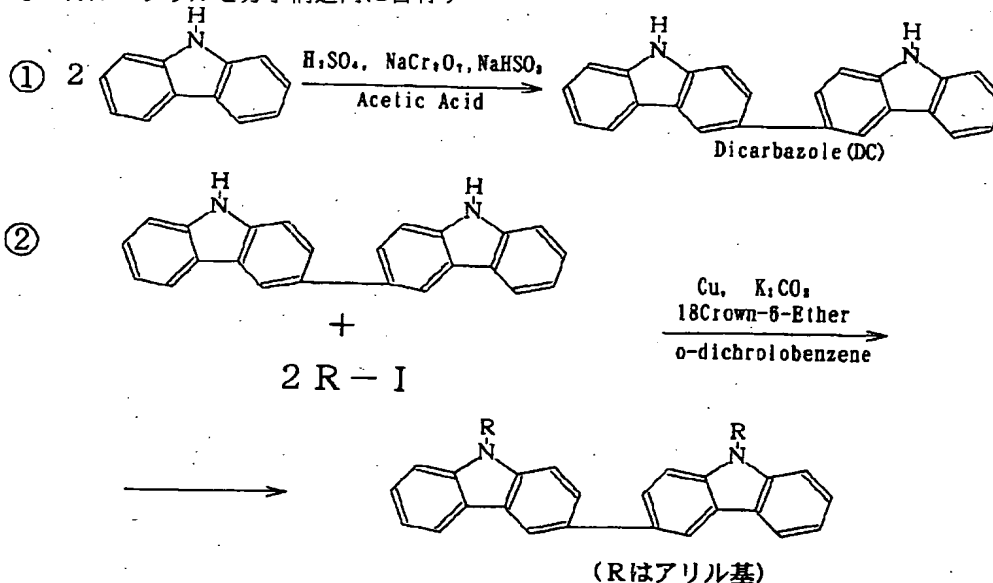


で示されることを特徴とする有機多層型エレクトロルミネッセンス素子用構造体の合成方法。

【請求項 8】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有す

るジカルバゾール誘導体の合成工程が

【化 14】



で示されることを特徴とする有機多層型エレクトロルミネッセンス素子用構造体の合成方法。

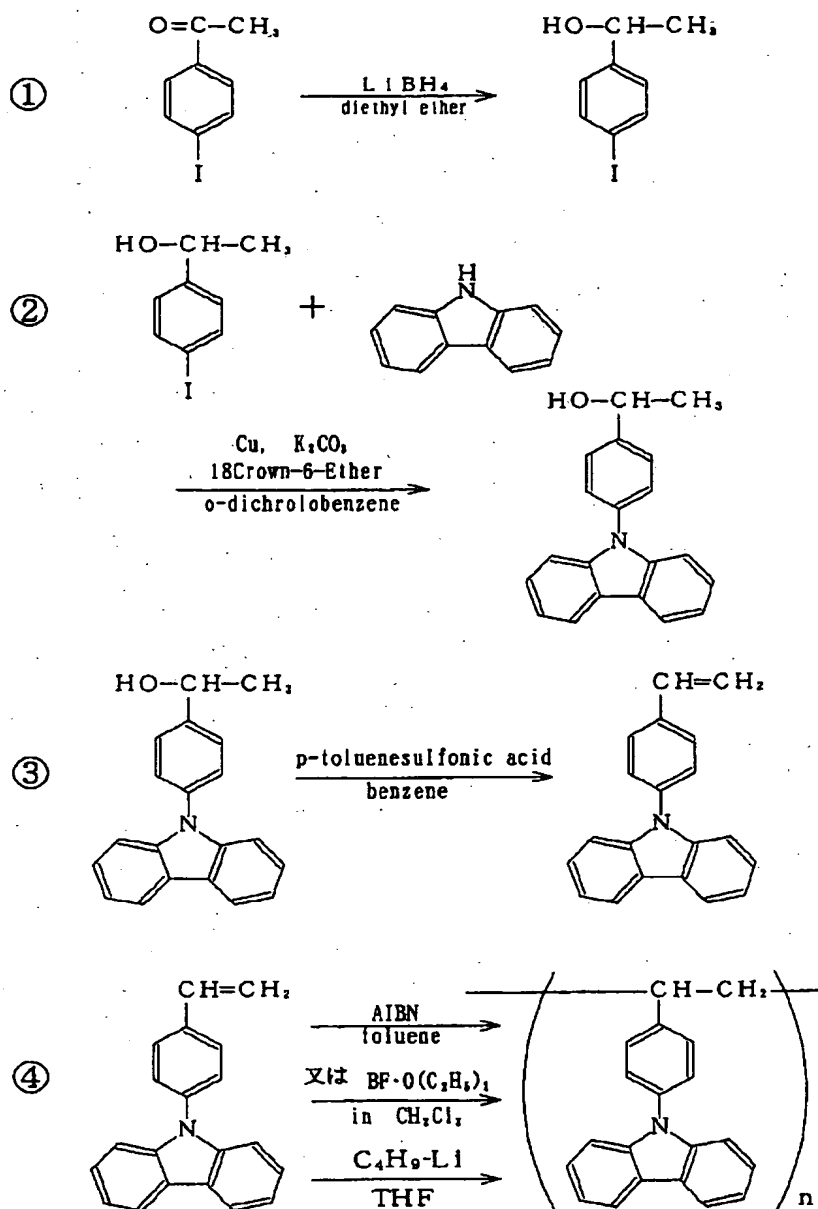
【請求項 9】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有す

る重合体の合成工程が

【化 15】

11

12



で示されることを特徴とする有機多層型エレクトロルミネッセンス素子用構造体の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電界発光素子の中で、特に有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に使用される構造体に関し、それを組み込んだ有機多層型EL素子、及び有機多層型EL素子用構造体の合成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に有機物を用いたエレクトロルミネッセンスは、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝

導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。従来より有機蛍光色素を発光層とし、有機電荷輸送化合物と積層した二層構造を有する素子や、高分子を発光材料とした素子等各種のエレクトロルミネッセンスが報告されている。今日知られている有機EL素子の一般的構造として比較的簡単なものを記載すると図1の様になり、陰極、発光層、有機正孔輸送層、陽極、基板の層状構造となっており、又他の例としては電子輸送層を加え陰極、電子輸送層、発光層、有機正孔輸送層、陽極、基板の層状構造となっている例も見られる。

【0003】一般に陰極にはアルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、インジウム（In）、銀（Ag）、などの単体金属、あるいはAl-Mg、Ag-Mg、Al-Liなどこれらの金属の合金で、仕事関数の小さな材料が用いられる。

【0004】発光層には、蛍光を発する物質が用いられ、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、クマリン誘導体等各種化合物があり、具体的に言うならば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）マグネシウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノール）ガリウム等を例示する事が出来る。

【0005】有機正孔輸送層としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル4, 4'-ジアミン（TDP）、銅フタロシアニン、4, 4'-4'-トリス-（N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）などを例示する事が出来る。

【0006】電子輸送層としてはフルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、〔2-（4'-t-ブチルフェニル）-5-（ビフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール〕等があげられる。

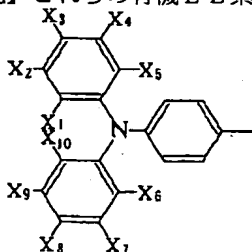
【0007】陽極には、インジウム錫酸化物（ITO）、錫酸化物など仕事関数の大きい透明導電性材料が使用される。

【0008】基板には熱的、機械的強度を有し、透明であれば良く、例えばガラス基板、ポリエチレン板、ポリプロピレン板等の透明性の高い樹脂等が使用出来る。これらの各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、スピンコーティング等の適宜な方法を適用する事が出来る。

【0009】各層の膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の輝度を得るためには高電圧が必要となり、効率が低下する。さらに高電圧により劣化が進み、寿命が短くなる不利益が生じる。一方、膜厚が薄すぎるとピンホール等の発生により電界を加えても十分な発光が得られない事もある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】これらの有機EL素子



$X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}$ はそれぞれ H, CH_3 基, C_2H_5 基, OCH_3 基, OC_2H_5 基, フェニル基より選ばれる。

【化18】

の中で、有機正孔輸送層（以下、本発明においてホール輸送層という）としては、前述のようにN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル4, 4'-ジアミン（TDP）等が使用されており、ホール輸送層に使用される有機化合物としては現在のところ最も効果的とされている。しかしながら、前記化合物は、その寿命（ホール輸送層としての安定性）に問題があり、さらには発光層に使用される物質が本来有している発光性能をやや低下させるという問題点をも有していた。

【0011】

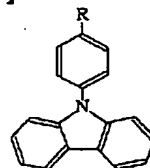
【課題を解決するために手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有する9-カルバゾリルを分子内に含有する化合物（カルバゾール誘導体）をホール輸送層に使用することにより、有機多層型EL素子の寿命が飛躍的に延び、しかも発光性能の向上も見られることを見出し、本発明に至った。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、特定の構造を有するカルバゾール誘導体を有機多層型EL素子のホール輸送層に用いることを特徴とするものであるが、以下に本発明に用いられるカルバゾール誘導体について説明する。

【0013】まず、本発明に用いられるカルバゾール誘導体は大別して3つの系統に分類され、その第1の系統は、

【化16】

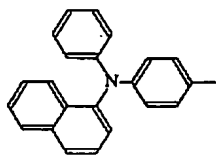


（Rは窒素含有アリル基）

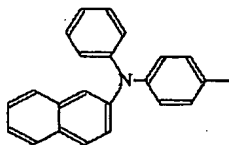
で示されるカルバゾール誘導体であり、Rは窒素含有アリル基であり、それらのうち良好なものとしては

【化17】

15

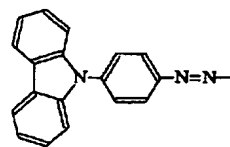


【化 1 9】



16

【化 2 0】

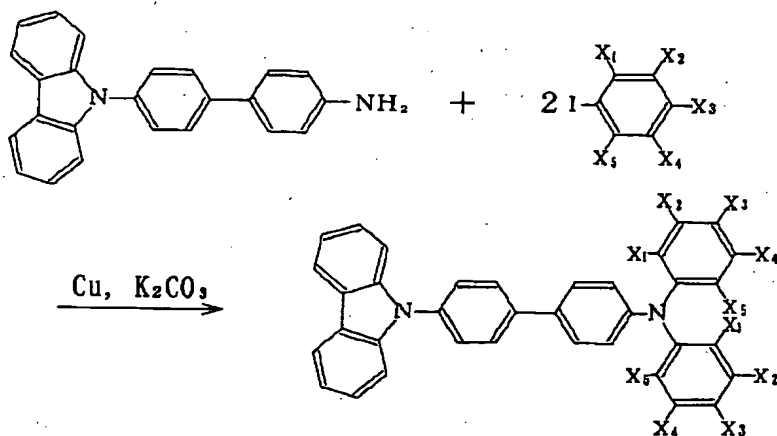
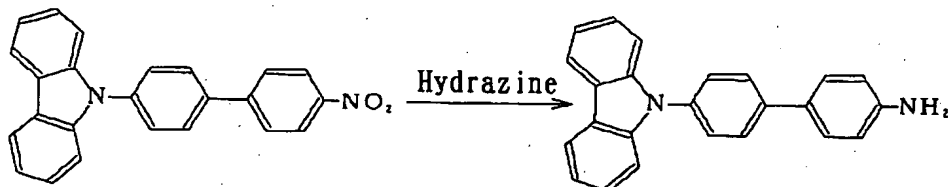
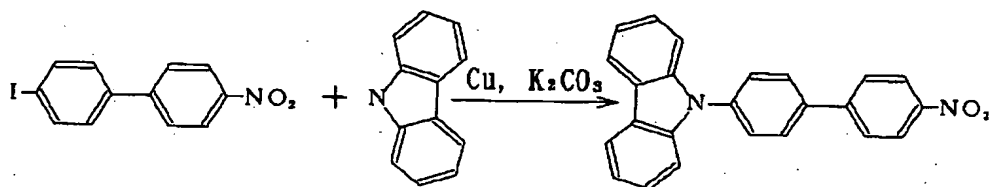
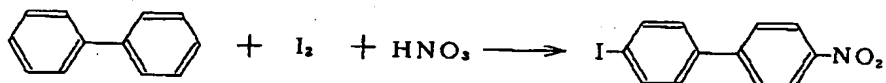


が挙げられる。

【0014】これらの各種の化合物の合成工程はそれぞれ以下の如くなる。

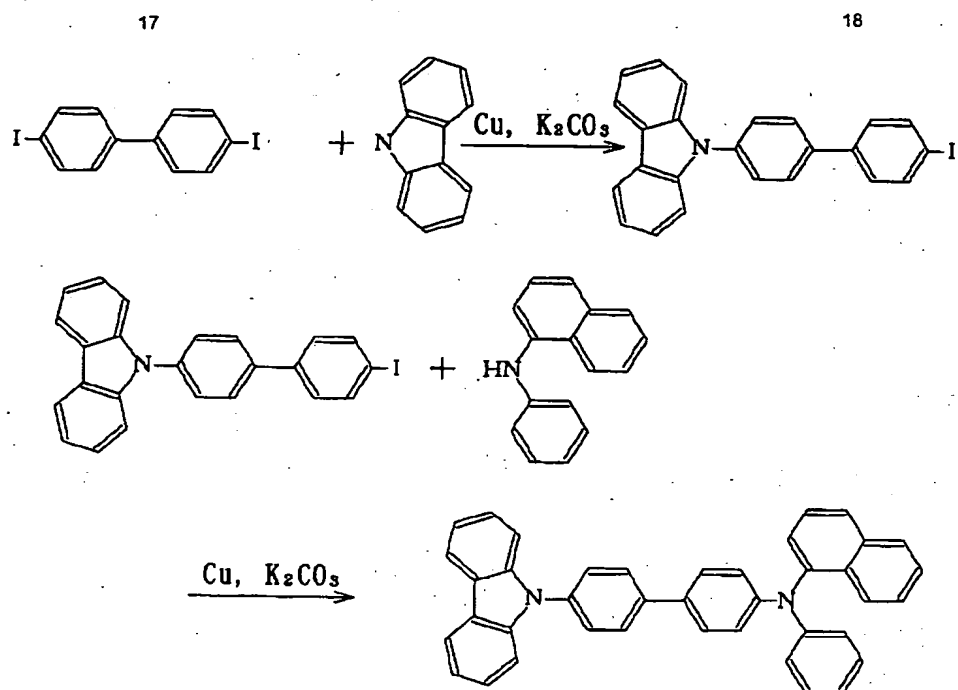
10

【化 2 1】

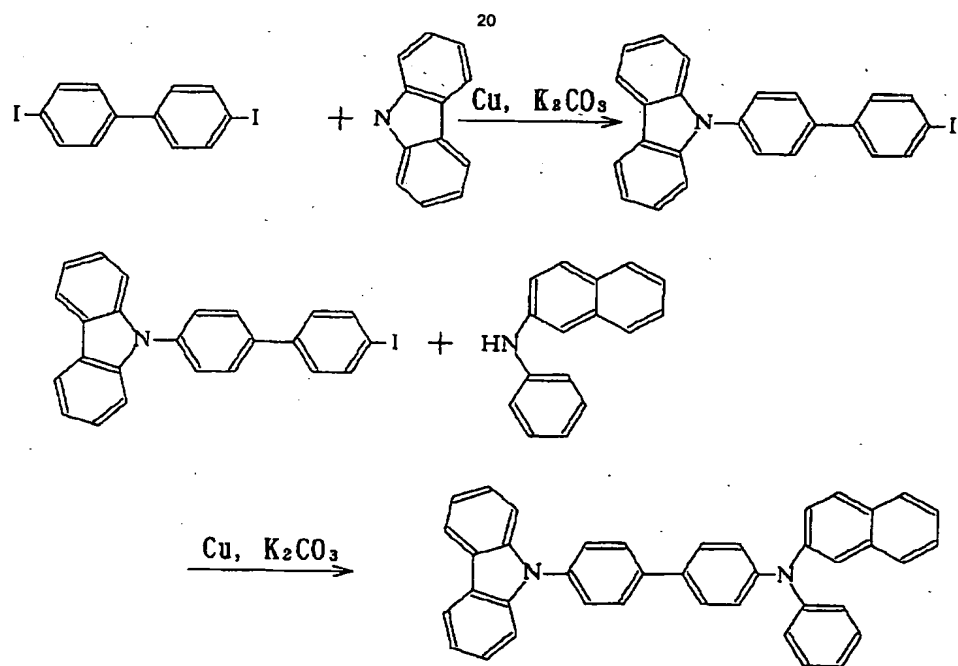


(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 は
H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅
より選ばれる。)

【化 2 2】

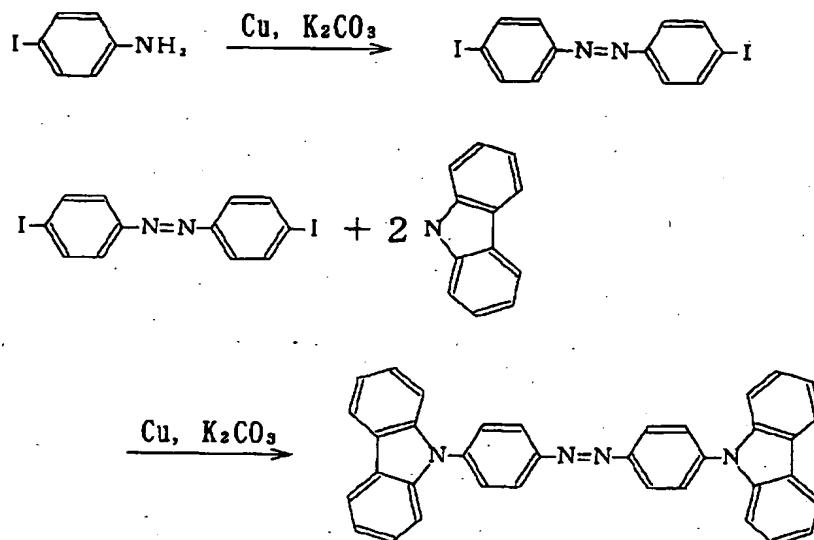


【化23】



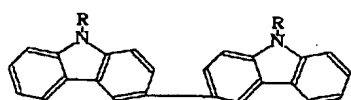
【化24】

40



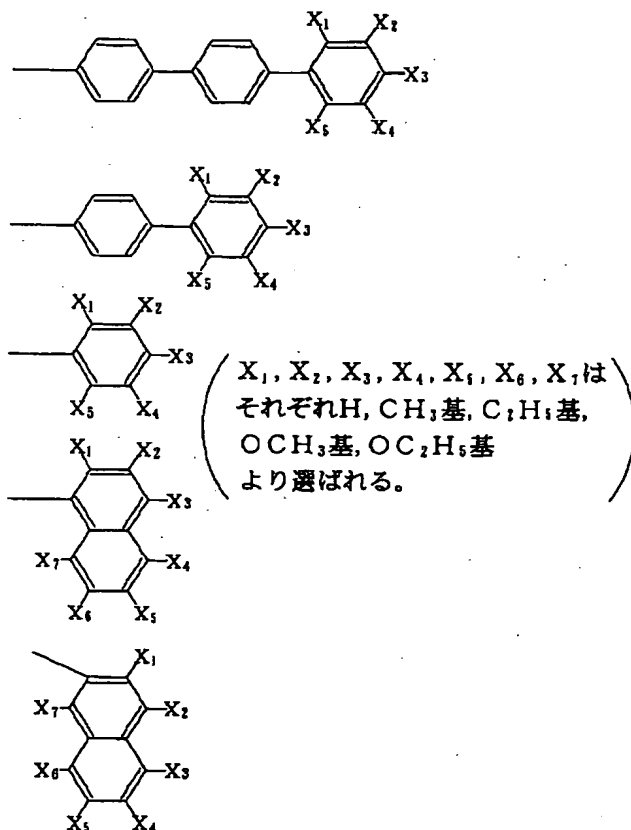
【0015】次に、本発明に用いられるカルバゾール誘導体の第2の系統は、

【化25】



で示されるジカルバゾール誘導体であり、Rはアリル基であればよいのであるが、特にRとして下記の構造式を有するジカルバゾール誘導体がより好ましい。

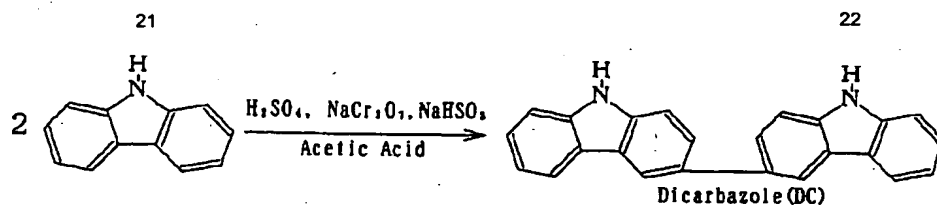
【化26】



【0016】このジカルバゾール誘導体の合成の第一段階の反応は、下式で示すようにジカルバゾールを合成す

ることであり、

【化27】

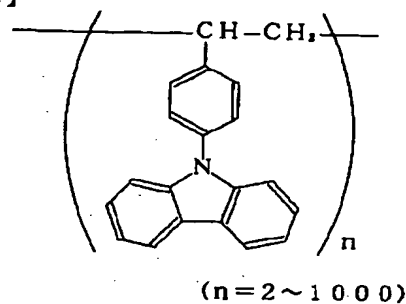


第二段階の反応として、得られたジカルバゾールと各種アリル系化合物とを反応させ、ジカルバゾール誘導体を得る。その合成方法について、R-Iとして4-ヨードトルエンを使用した場合について具体例を以下に示す。攪拌機、玉入り冷却機、温度計及び窒素ガス導入管を接続した容量100mlの四つ口フラスコに3, 3'-ジカルバジル0.50g (1.50mmol)、4-ヨードトルエン0.98g (4.51mmol)、18-クラウン-6-エーテル0.79g (3.00mmol)、炭酸カリウム0.42g (3.00mmol)、o-ジクロロベンゼン50mlを入れ、容器内の雰囲気窒素を窒素ガス置換し、銅触媒0.097gを加えて窒素雰囲気中で加熱環流を25時間行った。反応後、直ちに熱時濾過し、濾液の溶媒を減圧留去し、残った残留物にエタノール20mlを添加して2時間かき混ぜると、沈殿物を生じた。この沈殿物を濾取(得量0.79g)した。mpは160~170℃であった。この沈殿物を100mlのベンゼンに加熱溶解し、濾過し、濾液を10mlまで濃縮した。この濃縮液にn-ヘキサン5mlを添加し、析出した沈殿物(黒褐色0.10g)を濾過して除き、濾液にさらにヘキサンを10ml加えて生じた沈殿物(黄褐色0.01g)を2時間後に濾過して除去した。さらに、同様にしてヘキサン20mlを添加して析出して沈殿物(黄土色0.02g)を除去した濾液を約2mlまで濃縮した。この濃縮液を3日間静置し、淡

黄色の析出物0.15gを得た。mpは157~159℃であった。この合成はRの種類により原料は異なるが手法は同様である。

【0017】次に、本発明に用いられるカルバゾール誘導体の第3の系統は、

【化28】



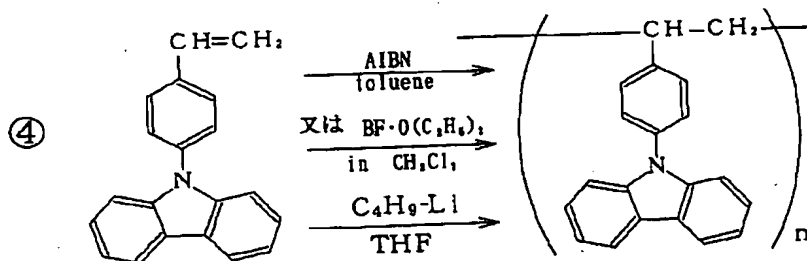
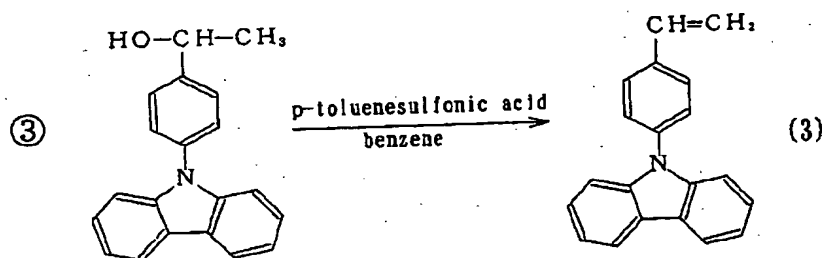
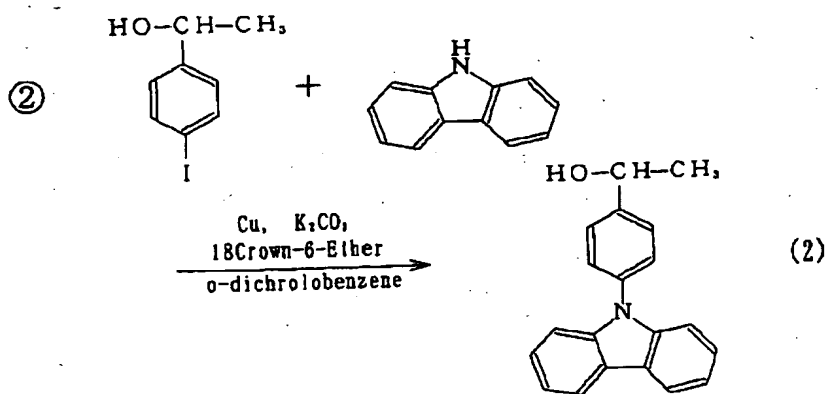
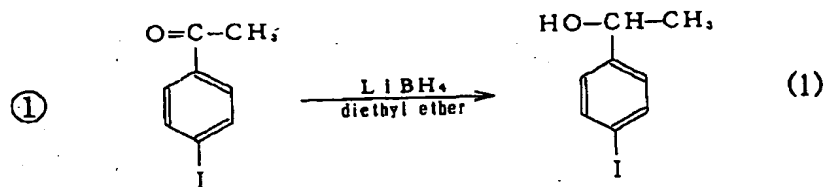
で示される重合体であり、その合成方法は以下に示すが、現在のところ、この合成工程による合成方法の他に前記重合体は合成されないことが明らかになった。即ち、前記カルバゾール誘導体の重合体の合成方法も新規な合成方法といえる。

【0018】このカルバゾール誘導体の重合体の合成方法は、以下に示す4つの合成工程を経て合成される。それを記載すると、

【化29】

23

24



【0019】この合成方法の第一の工程(①)では、ジエチルエーテル溶媒下で LiBH_4 を使用してケトンの還元を行っているが、溶媒としてはジエチルエーテルに限らず、又還元剤としても LiBH_4 に限られたものではない。

【0020】第二の工程(②)では、得られた化合物(1)とカルバゾールとを前記条件下で反応させ、化合物(2)を合成させる。このときの溶媒として o -ジクロロベンゼンを用いているが、ニトロベンゼンを使用してもよい。

【0021】第三の工程(③)では、得られた化合物(2)をベンゼン溶媒下、 p -トルエンスルホン酸を触媒とし、脱水素を行い、カルバゾール化合物のビニル誘導体(3)を合成させる。

【0022】そして第四の工程(④)では、得られたカルバゾールのビニル誘導体(3)を重合させ、目的の重

合体を得るのであるが、溶媒としてトルエンを使用し、AIBNを重合開始剤として使用しているが、溶媒としてはトルエンに限られるものではなく、重合開始剤もAIBNに限られるものではない。

【0023】この化合物は重合体であり、蒸着法でなく、スピナー法によりホール輸送層を作成できるので、コスト的にも充分メリットが出てくる。

【0024】以上のように記載した第1～第3の系統のカルバゾール誘導体は窒素原子を通して電子が自由に動くことができ、電子の局在化を妨げると共に融点が高く、化合物の安定性が高く、ホール輸送層としての寿命が長くなる。

【0025】

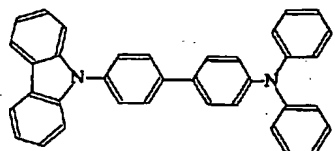
【実施例】実施例1

① 合成法

(1) ジフェニルアミノカルバジルビフェニル(DPC

BP)の合成

【化30】



DPCBP

【0026】i. 第一段階反応；4-ヨード-4'-ニトロビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた300 mlの三口フラスコの中へビフェニル50 g (324.23 mmol)、ヨウ素25 g (98.50 mmol)を入れた。攪拌しながらオイルバスを用いて70℃まで加熱し、ビフェニルが溶解したところでその中へ硝酸120 mlを滴下した。100℃以下で還流し始めてから2時間攪拌して反応させた。反応終了後、室温に戻し、その後水冷した。氷水150 mlで洗浄し、デカンテーションした後、少量の温エタノールで洗浄し、ヌツ

【0027】ii. 第二段階反応；4-カルバゾイル-4'-ニトロビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた200 mlの三口フラスコの中へ4-ヨード-4'-ニトロビフェニル32 g (98.43 mmol)、カルバゾール15.67 g (93.74 mmol)、18-クラウン-6-エーテル8.26 g (31.25 mmol)、K₂CO₃13.60 g (98.43 mmol)、CuO.9928 g (15.62 mmol)を入れた。そして、溶媒としてo-ジクロロベンゼン100 mlを加え、N₂気流下、シリコンオイルバスで190℃まで加熱し、24時間反応させた。反応終了後、オイルの温度を80℃程度に保ちながら反応混合物にベンゼン30 mlを加えた。まだ高温の状態のままでヌツチェを用いて吸引濾過し、濾液及び残渣を得た。残渣をメタノールで洗浄して乾燥させた後、THFに溶かしてヌツチェを用いて吸引濾過した。この濾液をエバポレーターで濃縮し

収率 12.8 %

m. p. 202~207℃

T_g 83℃

IR 図2参照

¹H-NMR (CDCl₃) 図3参照

で黄色結晶5.67 gを得た。また、濾液をエバポレーターで濃縮し、そして得られた固形物をジエチルエーテル、メタノールで洗浄した後、乾燥させた。ベンゼンで再結晶を行い、黄色結晶2.73 gを得た。合成された本化合物の収率は23.4%であり、m. p. は274~279℃であった。

【0028】iii. 第三段階反応；4-カルバゾイルビフェニルアミンの合成

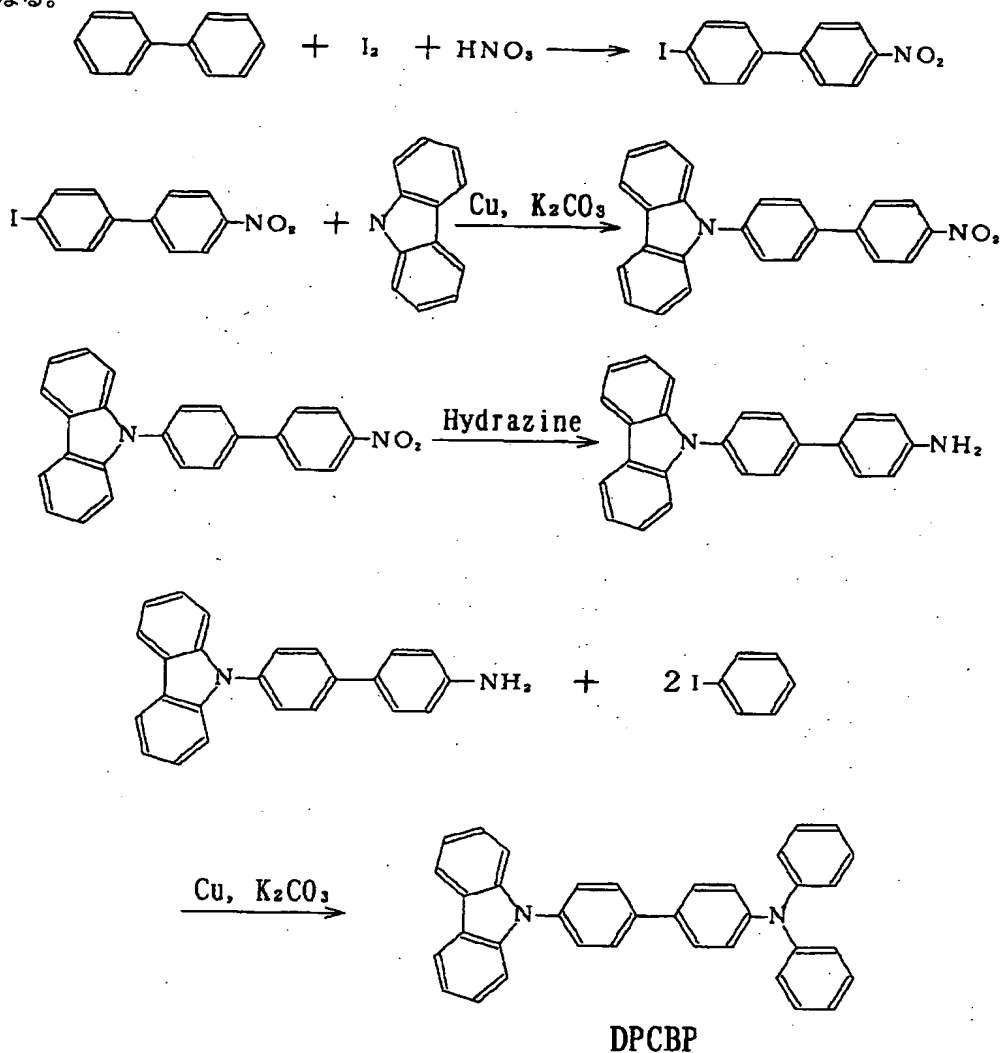
メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた500 mlの三口フラスコの中へ4-カルバゾイル-4'-ニトロビフェニル5.00 g (13.70 mmol)、パラジウム-活性炭素(Pd10%)2.00 gを入れた。そして溶媒としてTHF250 ml、エタノール50 mlを加え、攪拌しながらウォーターバスで50℃まで加熱し、ヒドラジン1水和物34.2 ml (683.2 mmol)を滴下した。さらに加熱し、70~80℃で2時間攪拌して反応させた。反応終了後、水冷して0℃でヌツチェを用いて吸引濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、得られた固形物をメタノールで洗浄した後、ヌツチェを用いて吸引濾過した。そしてデシケーター中でポンプで減圧し乾燥させ、淡黄色の固形物4.30 gを得た。合成された本化合物の収率は93.7%であり、m. p. は218~220℃であった。

【0029】iv. 第四段階反応；ジフェニルアミノカルバジルビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた100 mlの三口フラスコの中へ4-カルバゾイルビフェニルアミン4.29 g (12.83 mmol)、ヨードベンゼン6.54 g (32.07 mmol)、18-クラウン-6-エーテル1.13 g (4.276 mmol)、K₂CO₃3.90 g (13.48 mmol)、CuO.1359 g (2.138 mmol)を入れた。そして、溶媒としてo-ジクロロベンゼン35 mlを加え、N₂気流下、シリコンオイルバスで190℃まで加熱し、24時間反応させた。反応終了後、オイルの温度を80℃程度に保ちながら反応混合物にベンゼン10 mlを加えた。まだ高温の状態のままでヌツチェを用いて吸引濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、得られた固形物をメタノールで洗浄した後、乾燥させた。それをシリカゲルカラム(ワコーゲルC-200、溶媒ベンゼン)にかけ、分画した。薄層クロマトグラフィーで検索し、目的分をエバポレーターで濃縮し、さらに真空乾燥を行い、淡緑色の固形物1.37 gを得た。このうち0.36 gを昇華法で精製し、淡黄色の固形物0.21 gを得た。

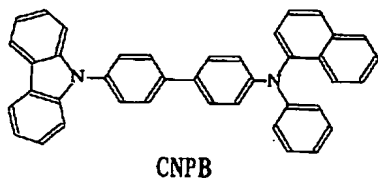
【0030】この合成方法における反応式を記すると、以下の通りとなる。

【化31】



【0031】(2) 4-カルバゾイル-4'-ナフチルフェニルビフェニルジアミン (CNPB) の合成

【化32】



【0032】i. 第一段階反応；4-ヨード-4'-カルバゾイルビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた200 mlの四つ口フラスコの中へジヨードビフェニル25 g (61.58 mmol)、カルバゾール9.806 g (58.64 mmol)、18-クラウン-6-エーテル5.167 g (19.55 mmol)、K₂CO₃8.510 g (61.58 mmol)、CuO.621 g (9.774 mmol)を入れた。そして、溶媒として

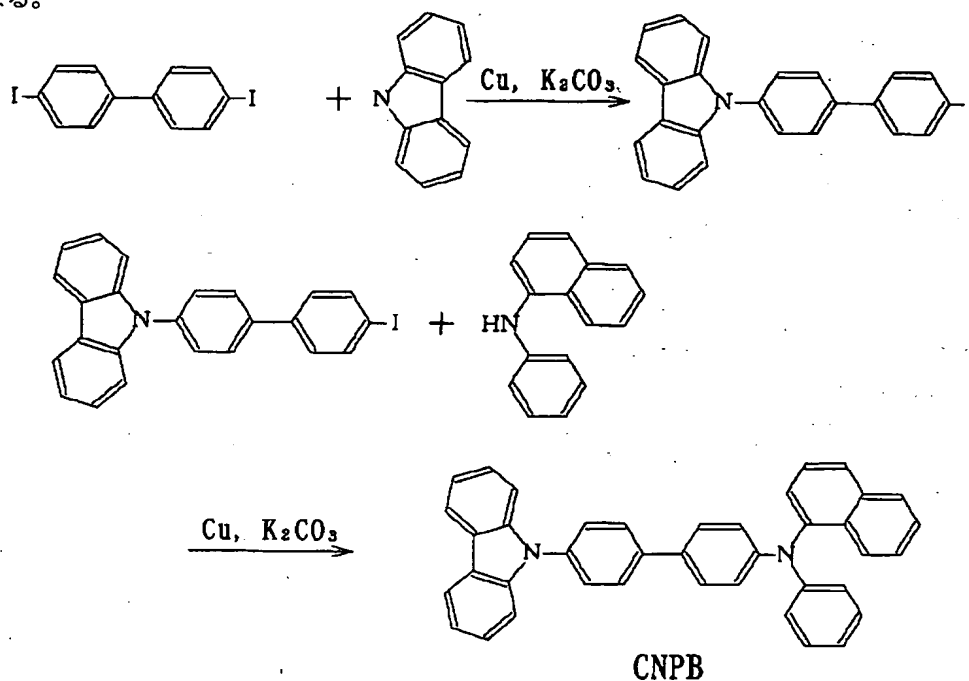
o-ジクロロベンゼン120 mlを加え、N₂ 気流下、シリコンオイルバスで190℃まで加熱し、24時間反応させた。反応終了後、オイルの温度を80℃程度に保ちながら反応混合物にベンゼン30 mlを加えた。まだ高温の状態のままでヌッチェを用いて吸引濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、そして得られた固形物をジエチルエーテル、アセトンで洗浄した後、固形物をベンゼンに完全に溶解し、自然濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、再び少量のベンゼンを加えて加熱した後、室温で放置し、40℃程度になったらヌッチェを用いて吸引濾過し、白色の固形物7.20 gを得た。合成された本化合物の収率は26.3%であり、m. p. は269~271℃、T_gは123℃であった。

【0033】ii. 第二段階反応；CNPBの合成
メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた100 mlの四つ口フラスコの中へ4-ヨード-4'-カルバゾイルビフェニル5.00 g (11.24 mmol)、N-フェニル-1-ナフチルアミン(α-)2.96 g

(13.48 mmol)、18-クラウン-6-エーテル0.49 g (1.87 mmol)、 K_2CO_3 1.86 g (13.48 mmol)、 CuO 0.238 g (3.75 mmol)を入れた。そして、溶媒としてo-ジクロロベンゼン25 mlを加え、 N_2 気流下、シリコンオイルバスで190℃まで加熱し、24時間反応させた。反応終了後、オイルの温度を80℃程度に保ちながら反応混合物にベンゼン10 mlを加えた。まだ高温の状態

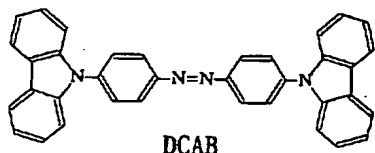
収率.....13.46%
 m. p.140~145℃
 Tg103℃
 IR図4参照
 ^1H-NMR ($CDCl_3$)図5参照

【0034】この合成方法における反応式を記すると、以下の通りとなる。



【0035】(3) ジカルバゾイルアゾベンゼン (DCAB) の合成

【化34】



【0036】i. 第一段階反応；4,4'-ジヨードアゾベンゼンの合成

メカニカルスターラーと塩化カルシウム管を取り付けた300 ml三口フラスコの中へ氷酢酸90 mlに溶解させた過ホウ酸ナトリウム四水和物14.25 g (92.59 mmol)を入れ、氷酢酸90 mlに溶解させたp-ヨードアニリン10 g (45.66 mmol)を

のままでヌッチェを用いて吸引濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、得られた固形物をメタノールで洗浄した後、乾燥させた。それをシリカゲルカラム (ワコーゲルC-200、溶媒ベンゼン：ヘキサン=1：1) にかき、分画した。薄層クロマトグラフィーで検索し、目的分をエバポレーターで濃縮し、さらに真空乾燥を行い、黄色の固形物0.81 gを得た。

【化33】

加えた。そしてオイルバスで45~50℃まで加熱し、3時間攪拌して反応させた。反応終了後、ヌッチェを用いて吸引濾過し、薄茶色の4,4'-ジヨードアゾベンゼン6.02 gを得た。合成された本化合物の収率は32.5%であり、m. p. は245~248℃であった。

【0037】ii. 第二段階反応；ジカルバゾイルアゾベンゼンの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた100 mlの四つ口フラスコの中へ4,4'-ジヨードアゾベンゼン5.35 g (12.32 mmol)、カルバゾール4.33 g (25.86 mmol)、18-クラウン-6-エーテル1.086 g (4.12 mmol)、 K_2CO_3 3.574 g (25.86 mmol)、 CuO 1.32 g (2.08 mmol)を入れた。そして、溶媒

として α -ジクロロベンゼン 30 ml を加え、 N_2 気流下、シリコンオイルバスで 190℃ まで加熱し、24 時間攪拌して反応させた。反応終了後、オイルの温度を 80℃ 程度に保ちながら反応混合物にベンゼン 10 ml を加えた。まだ高温の状態のままでヌッチェを用いて吸引

濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、そして得られた固形物をジエチルエーテル、アセトンで洗浄した後、ベンゼンで再結晶した後、真空乾燥させ、橙色の固形物 4.00 g を得た。

収率 63.4%

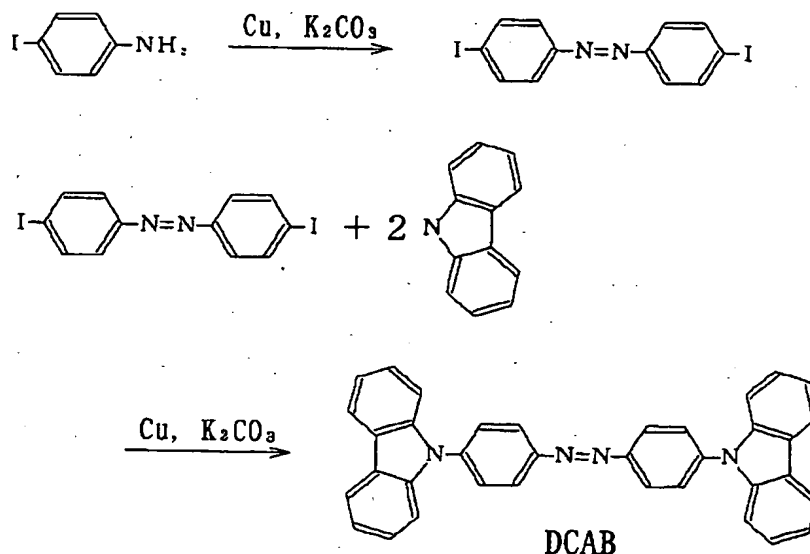
m. p. 291~293℃

IR 図 6 参照

1H -NMR ($CDCl_3$) 図 7 参照

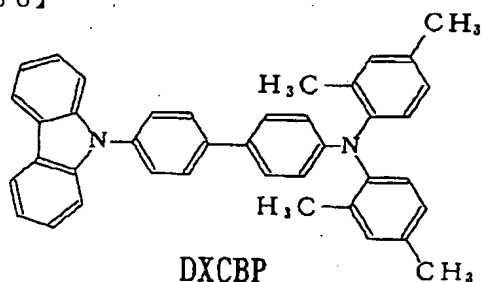
【0038】この合成方法における反応式を記すると、

以下の通りとなる。



【0039】(4) ジキシリルアミノカルバジルピフェニル (DXCBP) の合成

【化 36】



【0040】i. 第一段階反応；4-ヨード-4'-ニトロビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた 300 ml の三つ口フラスコの中へビフェニル 50 g (324.23 mmol)、ヨウ素 25 g (98.50 mmol) を入れた。攪拌しながらオイルバスを用いて 70℃ まで加熱し、ビフェニルが溶解したところでその中へ硝酸 120 ml を滴下した。100℃ 以下で還流し始めてから 2 時間攪拌して反応させた。反応終了後、室温に戻し、その後氷冷した。氷水 150 ml で洗浄し、デカンテーションした後、少量の温エタノールで洗浄し、ヌッチェを用いて吸引濾過した。そしてデシケーター中でポ

ンプで減圧し、乾燥させた。得られた固形物を 1000 ml マイヤーへ入れ、少量の熱ベンゼンで洗い、デカンテーションした。そこへベンゼン 700 ml を加えて加熱し、沸騰したら濾過し、濾液を冷室で静置して再結晶を行った。淡黄色針状結晶の 4-ヨード-4'-ニトロビフェニル 30 g を得た。合成された本化合物の収率は 64% であり、m. p. は 215~220℃ であった。

【0041】ii. 第二段階反応；4-カルバゾイル-4'-ニトロビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた 200 ml の四つ口フラスコの中へ 4-ヨード-4'-ニトロビフェニル 32 g (98.43 mmol)、カルバゾール 15.67 g (93.74 mmol)、18-クラウン-6-エーテル 8.26 g (31.25 mmol)、 K_2CO_3 13.60 g (98.43 mmol)、Cu 0.9928 g (15.62 mmol) を入れた。そして、溶媒として α -ジクロロベンゼン 100 ml を加え、 N_2 気流下、シリコンオイルバスで 190℃ まで加熱し、24 時間反応させた。反応終了後、オイルの温度を 80℃ 程度に保ちながら反応混合物にベンゼン 30 ml を加えた。まだ高温の状態のままでヌッチェを用いて吸引濾過し、濾液及び残渣を得た。残渣をメタノールで洗浄して乾燥させた後、THF に溶かしてヌッチェを用

いて吸引濾過した。この濾液をエバポレーターで濃縮して黄色結晶5.67gを得た。また、濾液をエバポレーターで濃縮し、そして得られた固形物をジエチルエーテル、メタノールで洗浄した後、乾燥させた。ベンゼンで再結晶を行い、黄色結晶2.73gを得た。合成された本化合物の収率は23.4%であり、m. p. は274~279℃であった。

【0042】iii. 第三段階反応；4-カルバゾイルピフェニルアミンの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた500 mlの四つ口フラスコの中へ4-カルバゾイル-4'-ニトロピフェニル5.00g (13.70mmol)、パラジウム-活性炭素 (Pd10%) 2.00gを入れた。そして溶媒としてTHF250ml、エタノール50mlを加え、攪拌しながらウォーターバスで50℃まで加熱し、ヒドラジン1水和物34.2ml (683.2mmol)を滴下した。さらに加熱し、70~80℃で2時間攪拌して反応させた。反応終了後、氷冷して0℃でヌッチェを用いて吸引濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、得られた固形物をメタノールで洗浄した後、ヌッチェを用いて吸引濾過した。そしてデシケーター中でポンプで減圧し乾燥させ、淡黄色の固形物4.30gを得た。合成された本化合物の収率は93.7%で

収率.....24.3%

m. p.227℃

Tg.....99℃

IR.....図8参照

¹H-NMR (CDCl₃).....図9参照

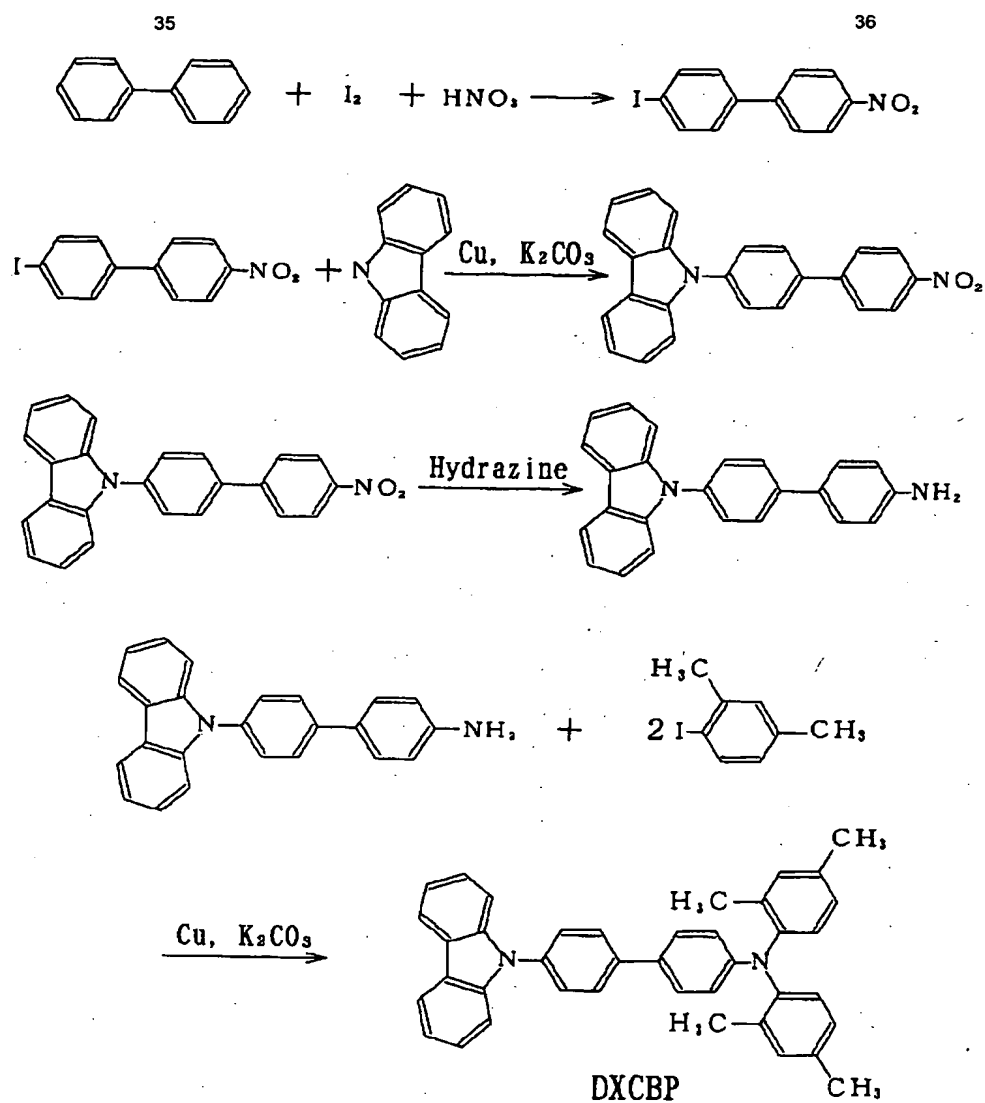
【0044】この合成方法における反応式を記すると、以下の通りとなる。

あり、m. p. は218~220℃であった。

【0043】iv. 第四段階反応；ジキシリルアミノカルバジルピフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた100 mlの四つ口フラスコの中へ4-カルバゾイルピフェニルアミン4.29g (12.83mmol)、ヨードキシレン7.44g (32.07mmol)、18-クラウン-6-エーテル1.13g (4.276mmol)、K₂CO₃3.90g (13.48mmol)、CuO.1359g (2.138mmol)を入れた。そして、溶媒としてo-ジクロロベンゼン35mlを加え、N₂気流下、シリコンオイルバスで190℃まで加熱し、24時間反応させた。反応終了後、オイルの温度を80℃程度に保ちながら反応混合物にベンゼン10mlを加えた。まだ高温の状態のままヌッチェを用いて吸引濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、得られた固形物をメタノールで洗浄した後、乾燥させた。それをシリカゲルカラム (ワコーゲルC-200, 溶媒ベンゼン) にかけて、分画した。薄層クロマトグラフィーで検索し、目的分をエバポレーターで濃縮し、さらに真空乾燥を行い、淡黄色の固形物1.69gを得た。このうち0.30gを昇華法で精製し、白色の固形物0.24gを得た。

【化37】



30

【0045】② 有機EL素子の作成

(a) ITO基板の洗浄

50mm×50mm ITO (インジウム-酸化スズ) コート基板表面に付着している微粒子を完全に除去するために、この基板をTHF中へ浸し、超音波を10分間照射した。

(b) 各種薄膜の作成

今回合成した化合物をホール輸送層とするため、洗浄済みITO基板上へ化合物をそれぞれ真空蒸着した。その基板上へ電子輸送層としてアルミニウム錯体・Alq₃を真空中で蒸着した。続けて陰極とするAl-Liを真

空蒸着し図10に示す有機EL素子を作成した。

【0046】③ EL素子の輝度の測定

作成した有機EL素子のITOを陽極、Al-Liを陰極として電圧を徐々に上昇させ輝度を測定し、それぞれの得られた最高輝度を求めた。尚、比較としてホール輸送層に従来より使用されているTPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル4,4'-ジアミン)を用いた。結果を以下(表1)に示す。

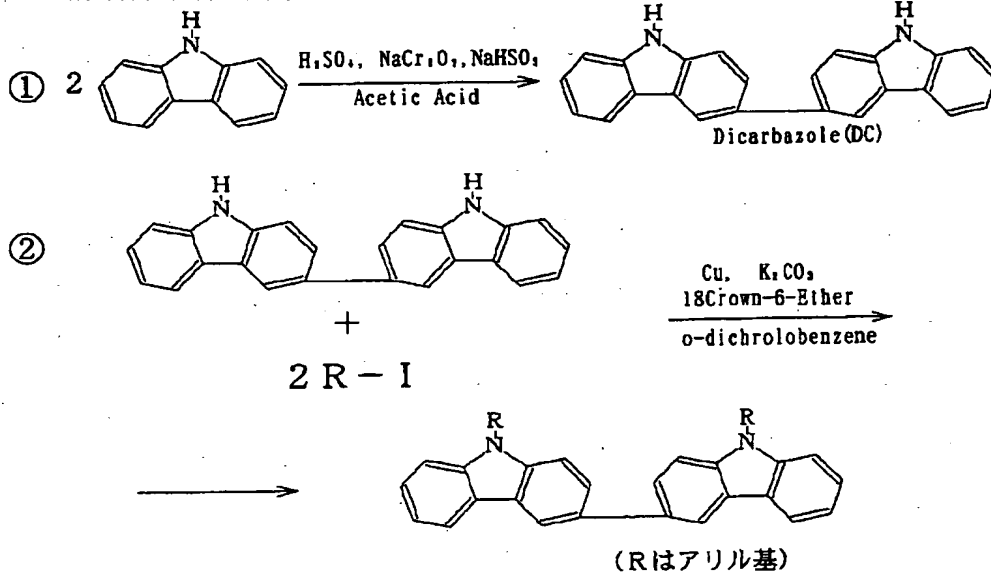
【表1】

40

	輝度 (cd/m ²)
(1) ジ'フェニルアミノカルバ'シ'ルビ'フェニル	18000~30000
(2) 4-カルバ'リ'イル-4-ナフチルフェニルビ'フェニルジ'アミン	17000~20000
(3) ジ'カルバ'リ'イルアソ'ベンゼ'ン	22000以上
(4) ジ'キシリルアミノカルバ'シ'ルビ'フェニル	12000~20000
比較例 (TPD)	12000~15000

【0047】実施例2

① ジカルバゾール誘導体化合物の合成



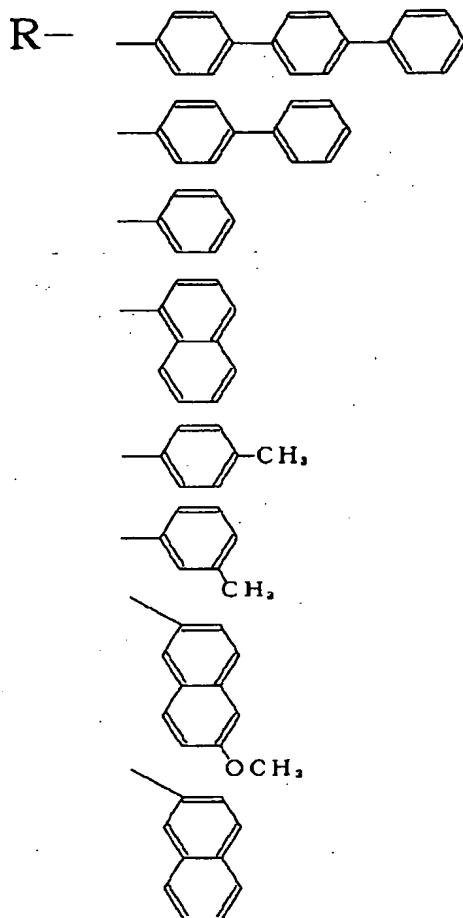
30

(2) 各種化合物の融点

【化39】

40

50



m. p.	
DCDT	321°C
DCBP	235°C
DCP	153°C
DCN	177°C
DCpto	159°C
DCmto	189°C
β -DCMON	256°C
β -DCN	301°C

【0048】② 有機EL素子の作成

前記実施例1に準じてITO基板を洗浄し、合成した化合物をホール輸送層とする有機EL素子を作成した。

【0049】③ EL素子の輝度の測定

作成した有機EL素子のITOを陽極、Al-Liを陰極として電圧を徐々に上昇させ輝度を測定した。尚、比較としてホール輸送層には従来より使用されているTPD(N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル4, 4'-ジアミン)を用いた。結果を図11に示す。

【0050】実施例3

① カルバゾール誘導体ポリマー化合物の合成

1. 第一段階反応; 4-(1-ヒドロキシエチル)-4'-ヨードベンゼンの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた500 mlの三口フラスコの中へリチウムボロハイドライド1.77 g (81.28 mmol)、溶媒としてジエチルエーテル200 mlを入れた。氷水バス中で攪拌をしながらジエチルエーテル50 mlに4-ヨードアセトフェノン10 g (40.64 mmol)を溶かした溶液を滴下した。滴下終了後、オイルバスを用いて35°Cまで加熱し、還流し始めてから2時間攪拌して反応させた。

反応終了後、室温に戻し、その後水冷した。得られた溶液を氷水250 ml、1規定の塩酸水溶液250 ml、3%の炭酸水素ナトリウム水溶液250 ml、蒸留水250 mlの順で分液ロートを用いて洗浄した。得られた溶液に硫酸ナトリウム20 gを加え一晩静置し脱水した。この溶液をエバポレーターで濃縮し、真空加熱乾燥を30°Cで行い、白色結晶4-(1-ヒドロキシエチル)-4'-ヨードベンゼン8.02 gを得た。

【0051】ii. 第二段階反応; 9-(4-(1-ヒドロキシエチル)フェニル)カルバゾールの合成
メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた200 ml三口フラスコの中へ4-(1-ヒドロキシエチル)-4'-ヨードベンゼン10.00 g (40.3 mmol)、カルバゾール6.13 g (36.65 mmol)、18-クラウン-6-エーテル3.23 g (12.21 mmol)、炭酸カリウム5.57 g (40.31 mmol)、銅0.39 g (6.11 mmol)を入れた。そして溶媒としてジクロロベンゼンを加え、N₂気流中、シリコーンオイルバスで190°Cまで加熱し、24時間攪拌して反応させた。反応終了後、高温の状態のままヌッチェを用いて吸引濾過し、黒色の濾液を得た。得られた濾液を溶媒ベンゼン、ワコーゲル200を用い

たカラムクロマトグラフィーにかけた。得られた溶液をエバポレーターで濃縮、真空加熱乾燥を30℃で行い、褐色の結晶9-(4-(1-ヒドロキシエチル)フェニル)カルバゾール3.14gを得た。得られた上記合成反応の化合物は、収率が80%、m. p. が132℃であり、該化合物のNMRチャートは図12に示す。

【0052】iii. 第三段階反応；4-カルバゾイルスチレンの合成

メカニカルスターラーと球管冷却管を取り付けた500ml三つ口フラスコの中へp-トルエンスルホン酸0.18g(1.04mmol)、溶媒としてベンゼン250mlを入れた。室温で攪拌しながらベンゼン50mlに3.00g(10.43mmol)を溶かした溶液を滴下した。滴下終了後オイルバスを用いて85℃まで加熱し還流し始めてから1時間攪拌して反応させた。反応終了後、室温に戻し、その後氷冷した。得られた溶液を氷水250ml、3%の炭酸水素ナトリウム水溶液250ml、蒸留水250mlの順で分液ロートを用いて洗浄した。得られた溶液に硫酸ナトリウム20gを加え、一晩静置し脱水した。得られた溶液に溶媒ベンゼン-ヘキサン(1:1)、ワコーゲル200を用いたカラムクロマトグラフィーにかけた。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、真空加熱乾燥を30℃で行い白色結晶4-カルバゾイルスチレン0.50gを得た。得られた上記合成反応の化合物は、収率が18%、融点が110℃であり、該化合物のNMRチャートは図13に示す。

【0053】iv. 第四段階反応(その1)；ポリ(4-カルバゾイルスチレン)ラジカル重合

4-カルバゾイルスチレン0.2g(0.7mmol)、重合開始剤としてAIBN2.43mg(0.01mmol)をガラス管に入れた。このガラス管をドラ

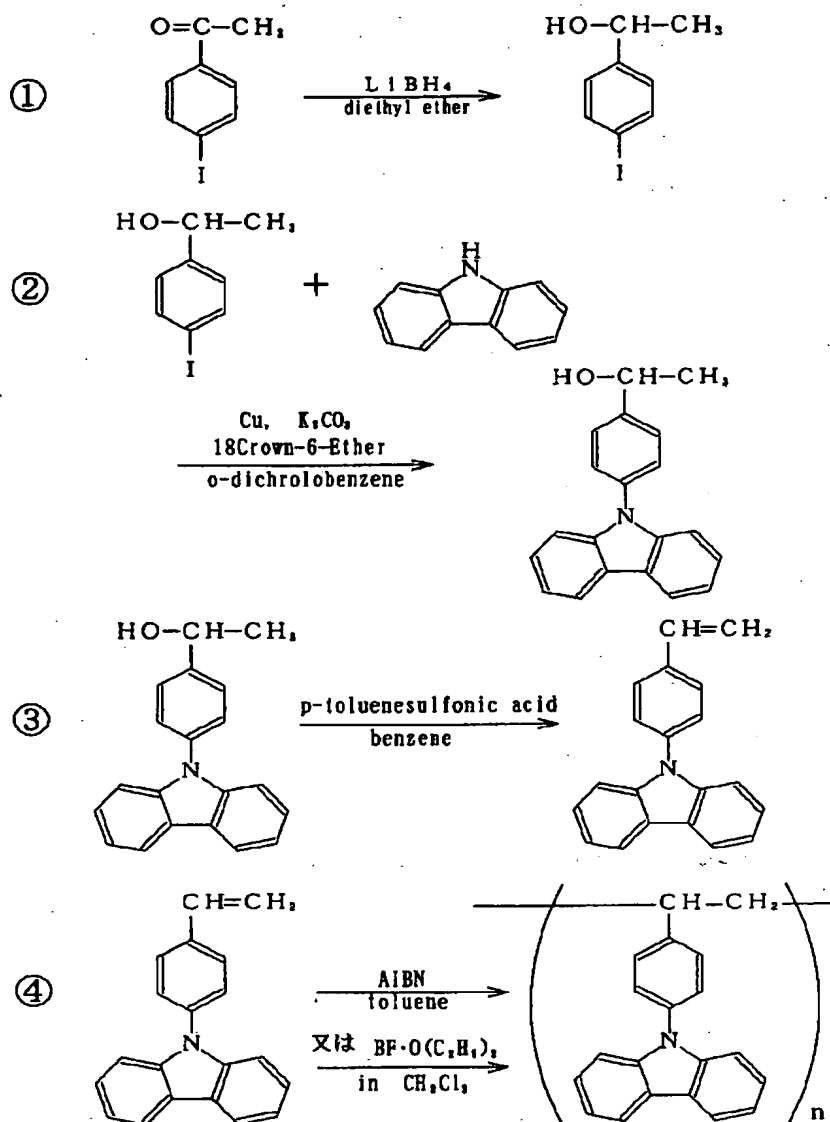
イアイス-メタノールバス中で冷却し、真空状態にした。窒素置換を3回行い、酸素を完全に除去した後、ガラス管を封管し80℃で20時間振とうして反応させた。反応終了後、室温に戻し、その後氷冷した。開管した後、得られた溶液をメタノール中に投入し白色の沈殿物を得た。この沈殿物をジクロロメタンに溶解させメタノールで沈殿させた。この再沈殿を3回繰り返した後、白色結晶ポリ(4-N-カルバゾイルスチレン)0.11gを得た。得られた重合体は、収率55%、m. p. 250℃以上、Ip(イオン化ポテンシャル)6.05eV、軟化点210℃であり、該重合体のNMRチャートは図14に示す。

【0054】v. 第四段階反応(その2)；ポリ(4-カルバゾイルスチレン)カチオン重合

10mlのなす型フラスコに4-カルバゾイルスチレン0.2g(0.7mmol)、溶媒としてジクロロメタン2mlを入れた。このなす型フラスコにダブルゴム栓をし、完全に密封した後、ドライアイス-メタノールバスを用いて-50℃まで冷却した。その後1mlの注射針にごく少量の3フッ化ホウ素-ジメチルエーテルコンプレックスを入れ、ダブルゴム栓に突き刺し溶液中へ注入した。その後室温にまでゆっくりと戻した後、溶液をメタノール中に投入し白色の沈殿物を得た。この沈殿物をジクロロメタンに溶解させメタノールで沈殿させた。この再沈殿を3回繰り返した後白色ポリ(4-カルバゾイルスチレン)0.15gを得た。得られた重合体は、収率75%、Ip(イオン化ポテンシャル)6.01eV、m. p. 250℃以上であった。

【0055】この合成方法における反応式を記すると、以下の通りとなる。

【化40】



【0056】② 有機EL素子の作成

(a) ITO基板の洗浄

50mm×50mm ITO (インジウム-酸化スズ) コート基板表面に付着している微粒子を完全に除去するために、この基板をTHF中へ浸し、超音波を10分間照射した。

(b) 薄膜の作成

合成したポリマーをホール輸送層とするため、洗浄済みITO基板上へポリマースピナー法にて薄膜を作成し、その基板上へ電子輸送層としてアルミニウム錯体・A1q3を真空中で蒸着した。続けて陰極とするAl-Liを真空蒸着し有機EL素子を作成した。

【0057】③ EL素子の輝度の測定

作成した有機EL素子のITOを陽極、Al-Liを陰極として電圧を徐々に上昇させ輝度を測定した。最高輝度8100 cd/m² が得られた。尚、比較としてホール輸送層に従来より使用されているTPD (N, N'-

ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル4,4'-ジアミン)を用いた。結果を図15に示す。

【0058】実施例4

① カルバゾール誘導体ポリマー化合物の合成

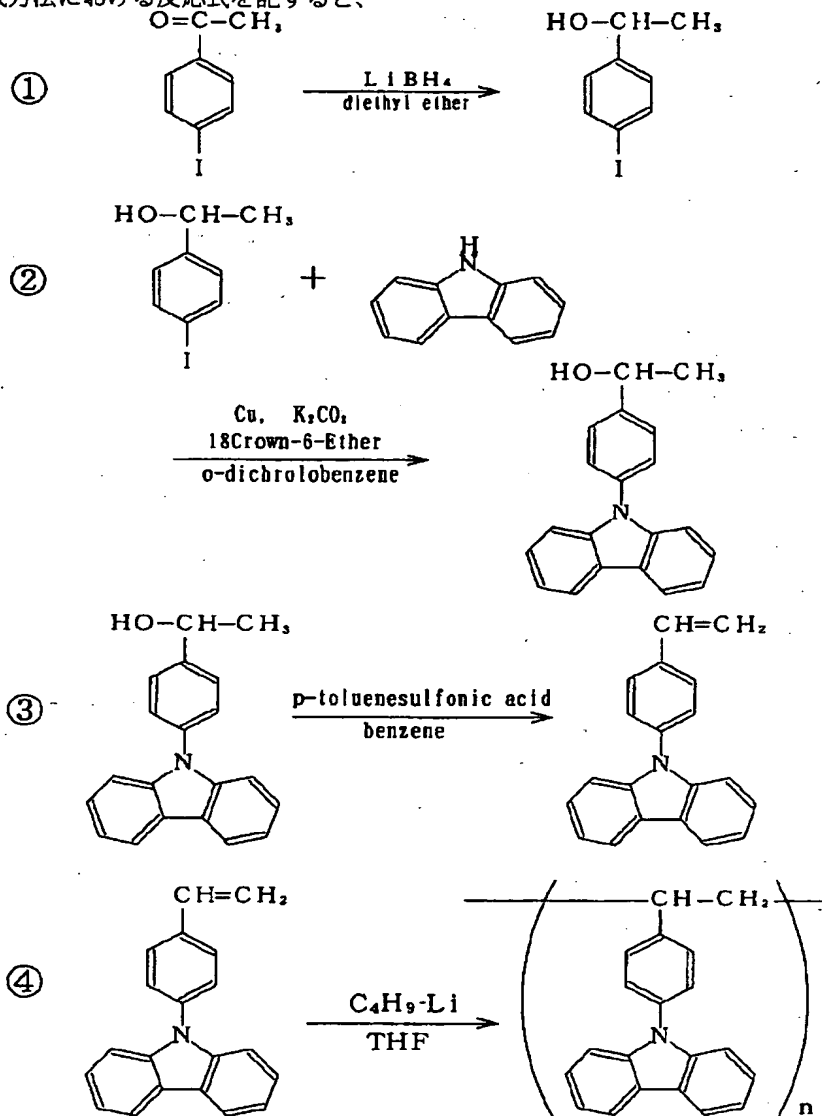
前記実施例3に準じて第一～第三段階反応を行った。

40 第四段階反応; ポリ(4-カルバゾイルスチレン)アニオン重合

10mlのなす型フラスコに4-カルバゾイルスチレン0.2g (0.7mmol)、溶媒としてテトラヒドロフラン2mlを入れた。このなす型フラスコにダブルゴム栓をし、完全に密封した後、ドライアイス-アセトンバスを用いて-80℃まで冷却した。その後100mlの注射針にごく少量のブチリチウムを入れ、ダブルゴム栓に突き刺し溶液中へ注入した。その後室温にまでゆっくりと戻した後、溶液をメタノール中に投入し白色の沈殿物を得た。この沈殿物をジクロロメタンに溶解させ

メタノールで沈殿させた。この再沈殿を3回繰り返した後白色結晶ポリ(4-カルバゾイルスチレン) 0.12 gを得た。得られた重合体は、収率60%であった。

【0059】この合成方法における反応式を記すると、



以下の通りとなる。

【0060】

【化41】

【0061】② 有機EL素子の作成

前記実施例3に準じてITO基板を洗浄し、合成したポリマーをホール輸送層とする有機EL素子を作成した。

【0062】③ EL素子の輝度の測定

作成した有機EL素子のITOを陽極、Al-Liを陰極として電圧を徐々に上昇させ輝度、電流密度を測定した。最高輝度14000 cd/m² が得られた。結果を図16に示す。

【0063】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、本発明者らが見出した特殊な構造のカルバゾール誘導体をホール輸送層に用いることにより、有機多層型EL素子の寿命が飛躍的に延び、しかも発光性能が高い有機多層型EL素子とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機多層型EL素子の一般的構造を模式的に示す断面図である。

40 【図2】実施例1にて合成されたジフェニルアミノカルバジルピフェニル(DPCBP)のIRチャートである。

【図3】実施例1にて合成されたジフェニルアミノカルバジルピフェニル(DPCBP)の¹H-NMR(CDCl₃)チャートである。

【図4】実施例1にて合成された4-カルバゾイル-4'-ナフチルフェニルピフェニルジアミン(CNPB)のIRチャートである。

50 【図5】実施例1にて合成された4-カルバゾイル-4'-ナフチルフェニルピフェニルジアミン(CNPB)のIRチャートである。

B) の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) チャートである。

【図6】実施例1にて合成されたジカルバゾイルアゾベンゼン (DCAB) のIRチャートである。

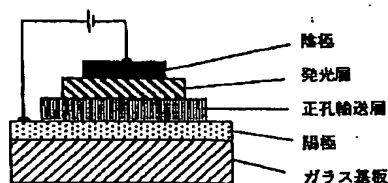
【図7】実施例1にて合成されたジカルバゾイルアゾベンゼン (DCAB) の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) チャートである。

【図8】実施例1にて合成されたジキシリルアミノカルバジルビフェニル (DXCBP) のIRチャートである。

【図9】実施例1にて合成されたジキシリルアミノカルバジルビフェニル (DXCBP) の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) チャートである。

【図10】実施例1にて作成した有機EL素子の構造を模式的に示す断面図である。

【図1】



【図11】実施例2にて作成した有機EL素子の輝度測定の結果を示すグラフである。

【図12】実施例3にて合成された9-(4-(1-ヒドロキシエチル)フェニル)カルバゾールの $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) チャートである。

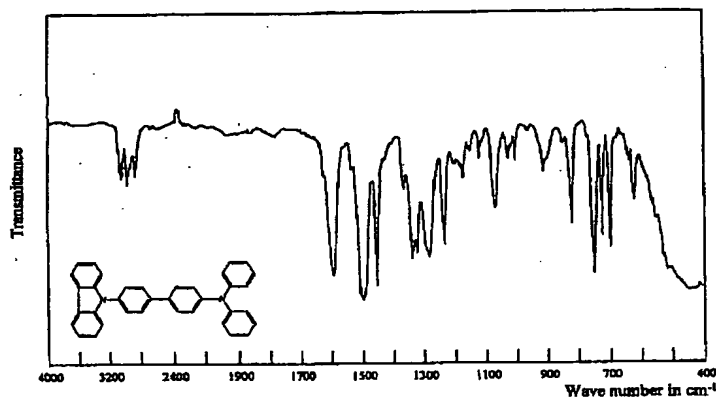
【図13】実施例3にて合成された4-カルバゾイルスチレンの $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) チャートである。

【図14】実施例3にて合成されたポリ(4-カルバゾイルスチレン)の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) チャートである。

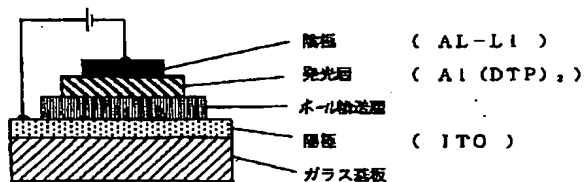
【図15】実施例3にて作成した有機EL素子の輝度測定の結果を示すグラフである。

【図16】実施例4にて作成した有機EL素子の輝度測定の結果を示すグラフである。

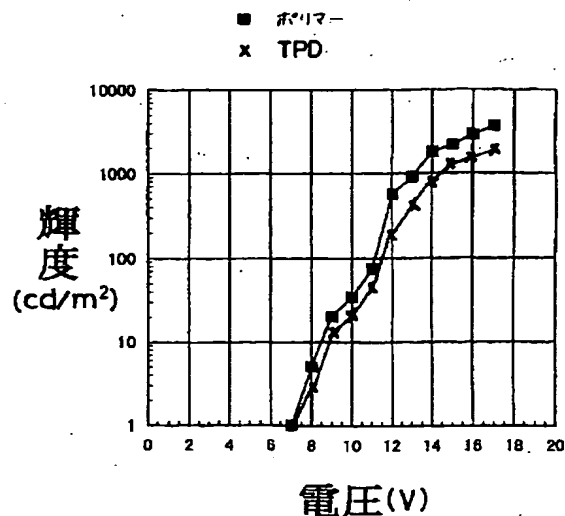
【図2】

IR, $^1\text{H-NMR}$ spectra of DPCBP

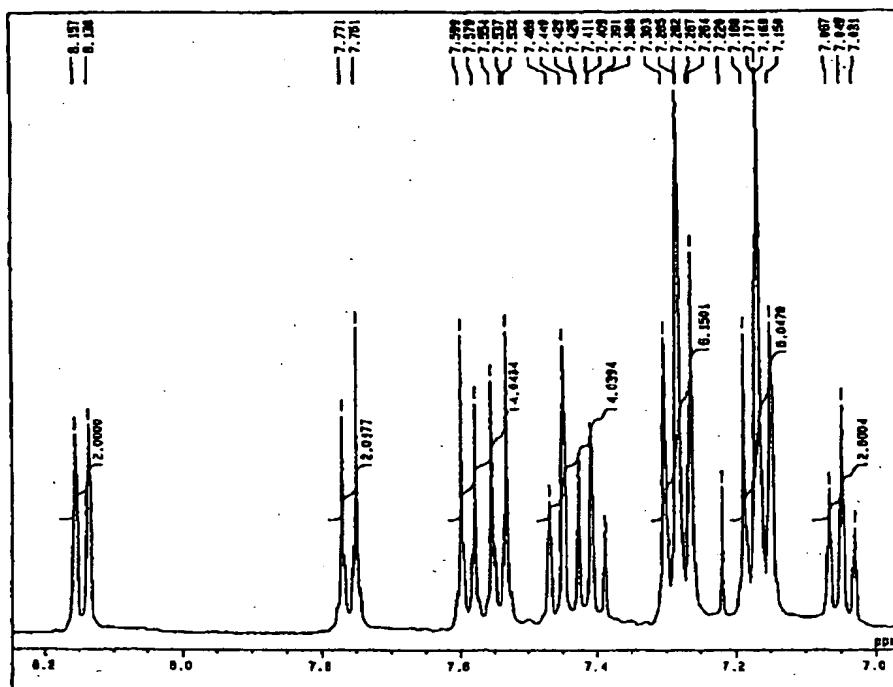
【図10】



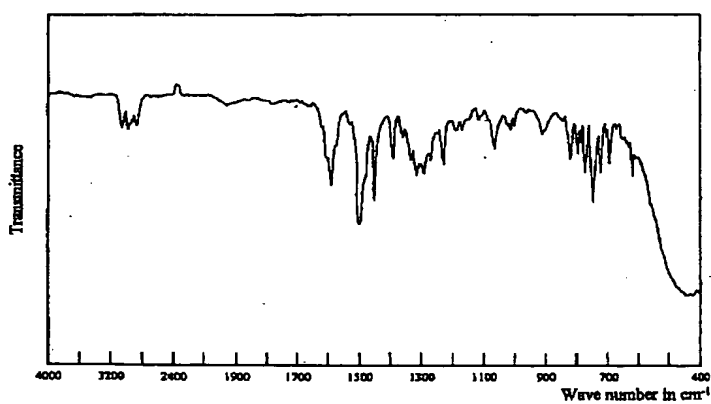
【図15】



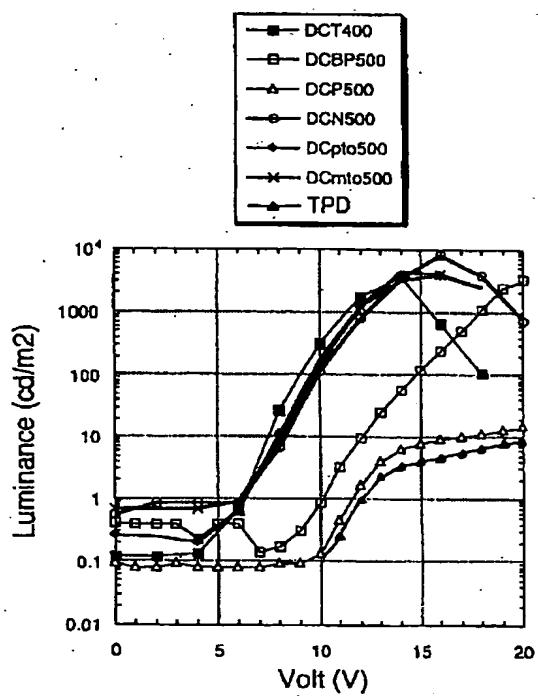
【図3】



【図4】

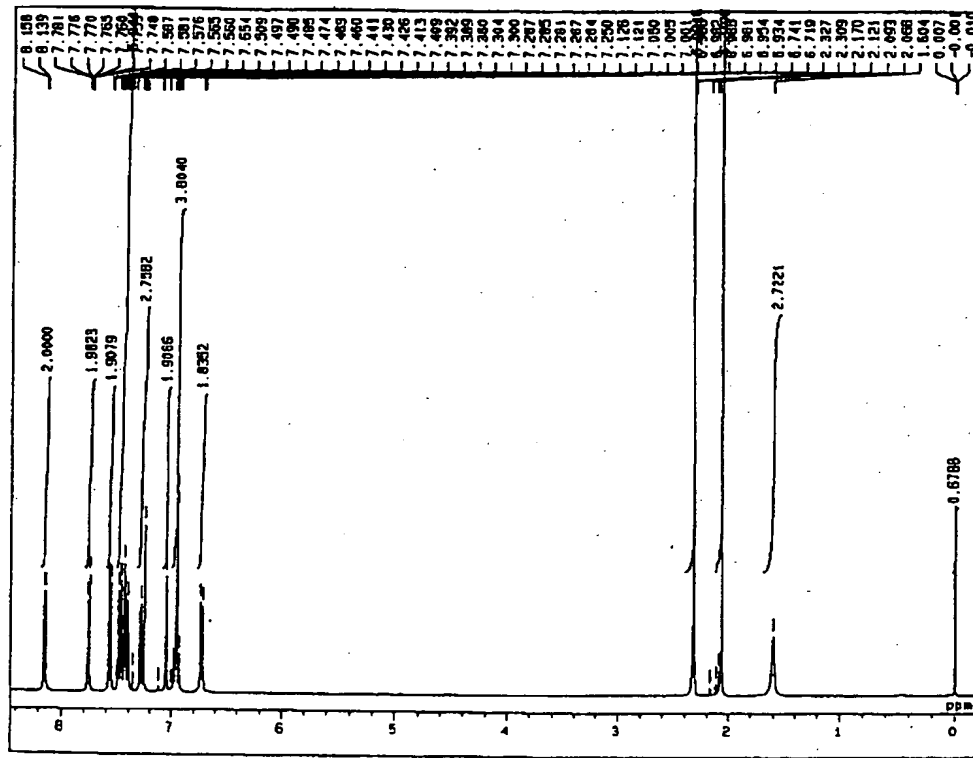
IR, ¹H-NMR spectra of CNPB

【図11】

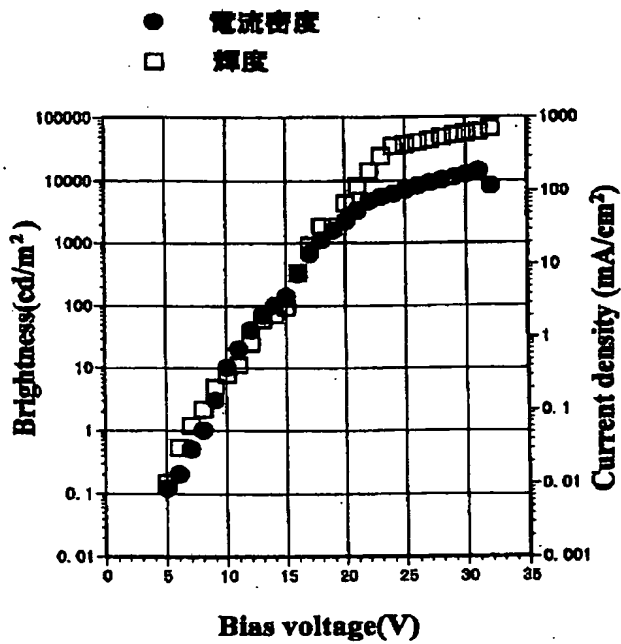


[illegible]IR, ¹H-NMR spectra of DCAB

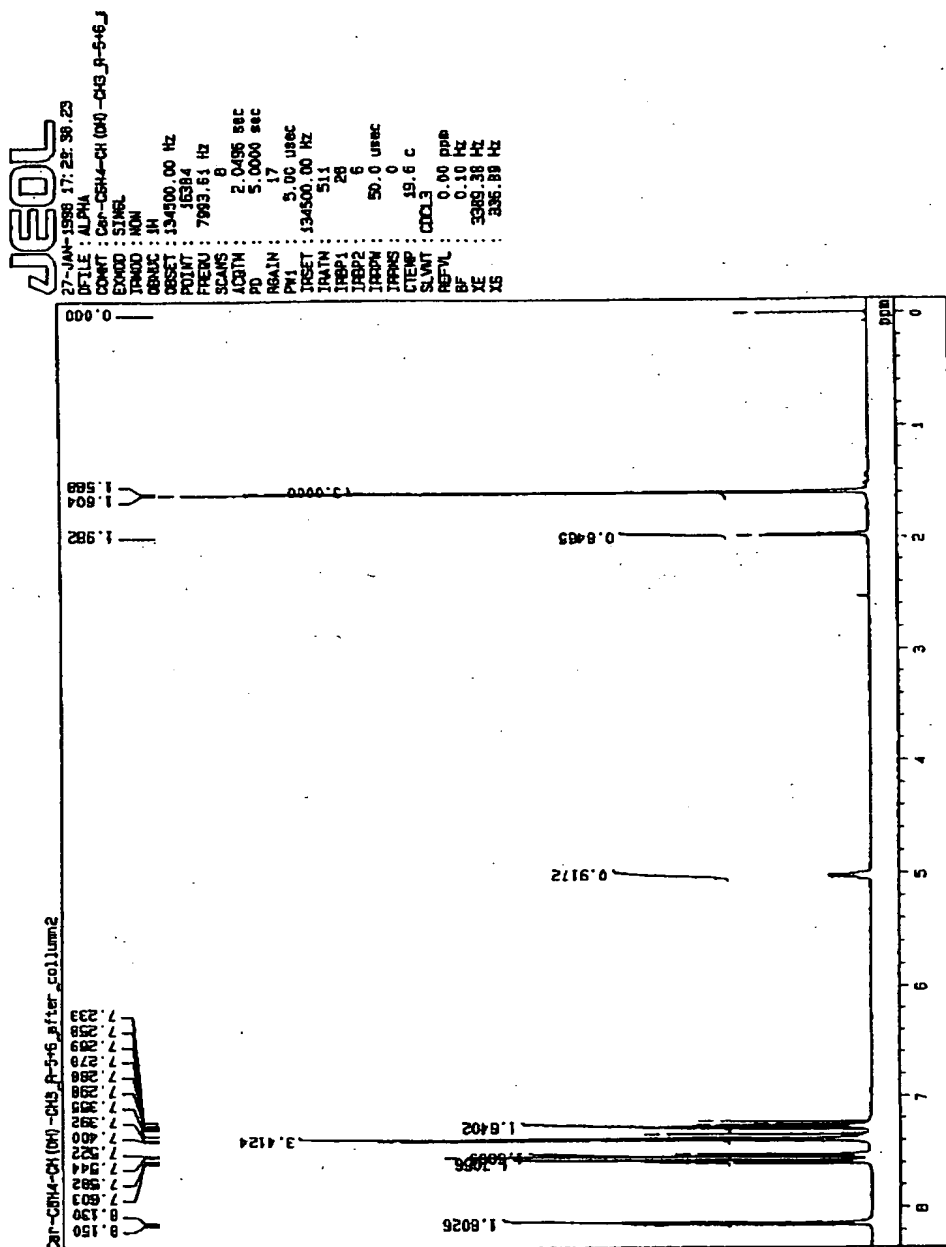
【図 9】



【図 16】



【図12】



JEOL

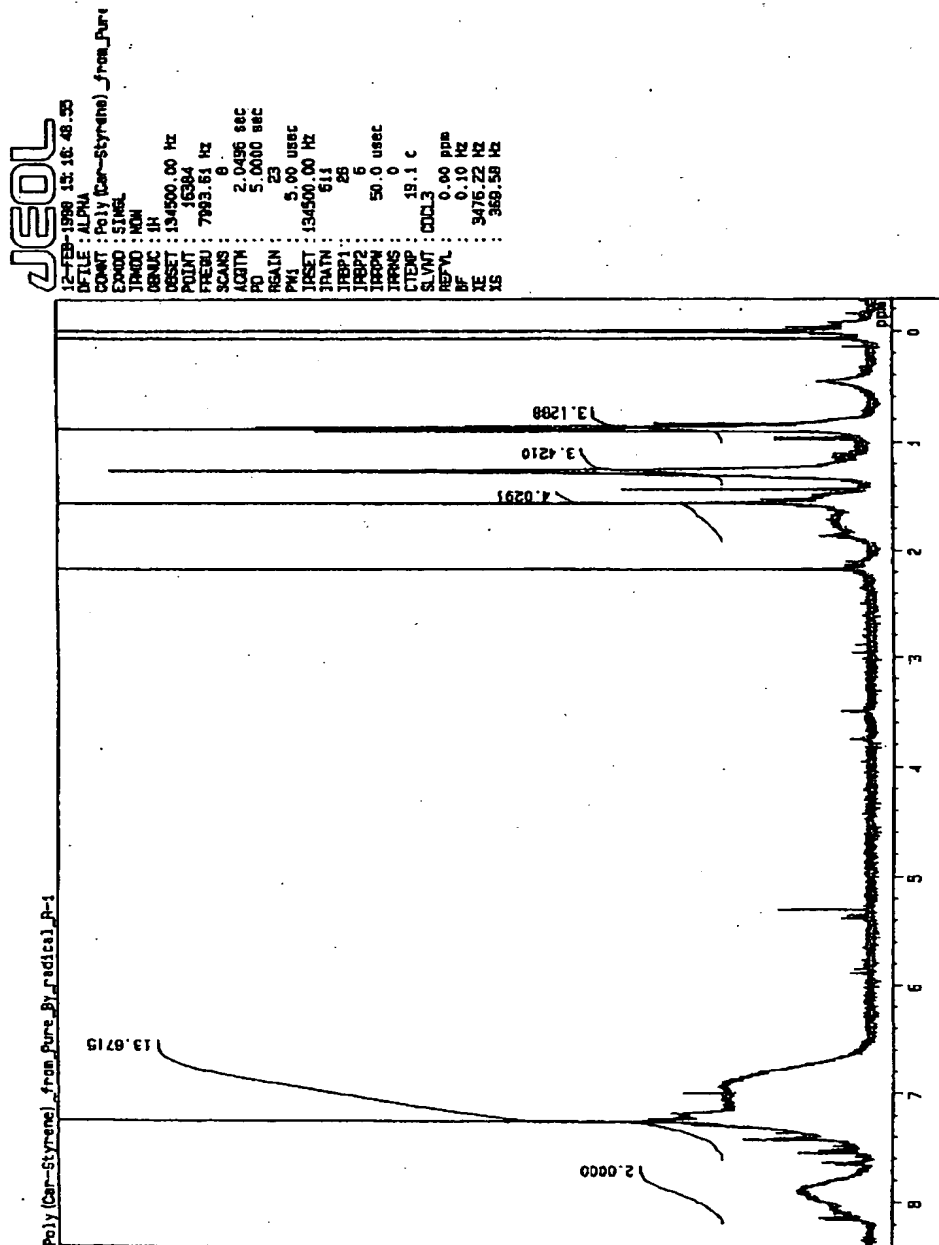
6-FEB-1988 10.15.13.05
DFILE: ALPHA
COM1: Car-Styrene_P-3_2ndCollumt
EX400: STAGL
IN400: NON
IN400: 1H
DETC: 134500.00 Hz
PQNT: 16384
FREQ: 7983.51 Hz
SCANS: 9
ACQTR: 2.0495 sec
PD: 5.0000 sec
RGAIN: 23
PM1: 5.00 usec
IRSET: 134500.00 Hz
IRATN: 511
IRBP1: 28
IRBP2: 16822
IRBP4: 50.0 usec
IRBP6: 0
CTEMP: 24.8 C
SLWT: CDD.3
REFV: 0.00 ppm
BF: 0.10 Hz
XE: 3432.31 Hz
XS: 325.16 Hz

1-4mmCollumt_P-3_2ndCollumt

0.000
0.071
0.071
1.527
1.000
1.042
1.020
2.189
2.024
1.958
3.104
7.152
7.134
7.849
7.629
7.541
7.420
7.418
7.407
7.404
7.380
7.308
7.299
7.288
7.284
5.833
5.817
5.804
5.377
5.350

0 1 2 3 4 5 6 7 8

【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 小西 孝昇

神奈川県藤沢市桐原町9番地 タイホー工
 業株式会社中央研究所内